



UNIVERSIDAD DE CUENCA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
CARRERA DE INGENIERÍA AMBIENTAL

**“REMOCIÓN DE PARACETAMOL POR BIOSORCIÓN EN TANQUE AGITADO
USANDO CÁSCARA DE CACAO Y BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR”**

Trabajo de titulación previo a la
obtención del Título de Ingeniera
Ambiental

AUTORA:

Paola Salomé Freire Moncayo

CI: 0105669402

TUTORA:

Ing. María Eulalia Peñafiel Tenorio Mgt.

CI: 0102608197

CUENCA – ECUADOR

2018



RESUMEN

El presente trabajo de titulación se enmarca dentro del proyecto de investigación que desarrolla el Centro de Estudios Ambientales (CEA) de la Universidad de Cuenca, Evaluación de contaminantes emergentes presentes en aguas residuales de la planta de tratamiento de Ucubamba y remoción mediante técnicas de biosorción y fitorremediación, en el cual se estudió la remoción de paracetamol, usando bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao como biosorbentes.

En primer lugar se realizó la caracterización física y química de ambas biomásas, seguido del estudio de adsorción, en el cual se optimizaron algunos parámetros que tienen influencia en el proceso, como: dosis de biosorbente, pH, concentración del soluto, tiempos de contacto y temperatura.

Los resultados de las pruebas de caracterización demostraron que las biomásas son de carácter ácido y las pruebas de FT-IR mostraron que los grupos funcionales con oxígeno se encuentran presentes en ambas biomásas, lo cual sumado al carácter hidrofílico del paracetamol, hacen que los biosorbentes adsorban al agua, mejor que al fármaco.

Por último las isotermas de equilibrio obtenidas, se asemejan al tipo III de la clasificación IUPAC, lo que indica un proceso desfavorable para la adsorción del soluto, razón por la cual las isotermas de adsorción de ambas biomásas, no se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich, los datos experimentales se ajustaron al modelo de Dubinin-Radushkevich, que describe procesos eficaces de adsorción a concentraciones altas de soluto.

Palabras Clave: Adsorción, Paracetamol, Cáscara de Cacao, Bagazo de Caña de Azúcar, Tanque Agitado, UV-VIS.



ABSTRACT

The present titration work is part of the research project developed by the Center for Environmental Studies (CEA) of the University of Cuenca, Evaluation of emerging pollutants present in wastewater from the Ucubamba treatment plant and removal by biosorption techniques and phytoremediation, in which the removal of paracetamol was studied, using bagasse from sugarcane and cocoa husk as biosorbents.

In the first place, the physical and chemical characterization of both biomasses was carried out, followed by the adsorption study, in which some parameters that have influence on the process were optimized, such as: biosorbent dose, pH, solute concentration, contact times and temperature.

The results of the characterization tests showed that the biomasses are acidic and the FT-IR tests showed that the functional groups with oxygen are present in both biomasses, which added to the hydrophilic nature of the paracetamol, make the biosorbents adsorb to water, better than to the drug.

Finally, the equilibrium isotherms obtained are similar to type III of the IUPAC classification, which indicates an unfavorable process for the adsorption of the solute, which is why the adsorption isotherms of both biomasses did not conform to the Langmuir models and Freundlich, the experimental data were adjusted to the Dubinin-Radushkevich model, which describes effective adsorption processes at high concentrations of solute.

Keywords: Adsorption, Paracetamol, Cocoa Peel, Sugar Cane Bagasse, Agitated Tank, Adsorbance, UV/Vis.



ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN	2
ABSTRACT	3
ÍNDICE DE FIGURAS	8
ÍNDICE DE TABLAS	10
CLÁUSULA DE LICENCIA Y AUTORIZACIÓN PARA PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL	11
CLÁUSULA DE PROPIEDAD INTELECTUAL	12
DEDICATORIA	13
AGRADECIMIENTOS	14
INTRODUCCIÓN	15
IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN	16
OBJETIVOS	17
Objetivo General.	17
Objetivos Específicos.	17
CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO	18
1. 1 Contaminantes Emergentes	18
1. 2 Fármacos en el Medio Ambiente	18
1. 3 Paracetamol	19
1. 4 Técnicas de Remoción	20
1. 5 Biosorción	21
1. 6 Biomasa	22
1.6.1 Bagazo de Caña de Azúcar	22
1.6.2 Cáscara de Cacao	23
1. 7 Caracterización de las Biomásas	24
1.7.1 Densidad Real	24
1.7.2 Densidad Aparente	24
1.7.3 Porosidad	24
1.7.4 Punto de carga cero PCC	24
1.7.5 Sitios Ácidos y Básicos	25
1.7.6 Superficie Específica (SE)	26
1. 8 Proceso de Adsorción	26
1.8.1 Proceso por Lotes en Tanque Agitado	26
1.8.2 Proceso en Columnas de Lecho Fijo	27



1. 9	Factores que afectan el Proceso de Adsorción	27
1.9.1	Cantidad de Adsorbente	27
1.9.2	pH	27
1.9.3	Temperatura	27
1.9.4	Concentración de la Solución	28
1.9.5	Tiempo de Contacto	28
1. 10	Técnicas de Análisis	28
1.10.1	Espectroscopía Ultravioleta-Visible "UV Visible"	28
1.10.2	Espectroscopía FT-IR	29
1. 11	Cinética de Adsorción	29
1.11. 1	Modelo Pseudo Primer Orden (Ecuación de Lagergren)	29
1.11. 2	Modelo Pseudo Segundo Orden	30
1. 12	Equilibrio de Adsorción	30
1.12.1	Isoterma de Langmuir	30
1.12.2	Isoterma de Freundlich	31
1.12.3	Isoterma de Dubinin Radushkevich	31
1. 13	Validación del Método Analítico	31
1.13.1	Límite de Detección	31
1.13.2	Límite de Cuantificación	32
1.13.3	Rango de Trabajo y Linealidad	32
1.13.4	Curva de Calibración Final	32
1.13.5	Exactitud y Veracidad del Método Analítico	32
1.13.5.1	Repetibilidad	32
1.13.5.2	Confiabilidad	33
CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS		33
2. 1	Materiales, Reactivos y Equipos	33
2. 2	Métodos	33
2.2.1	Preparación de las Biomosas.	33
2.2.2	Caracterización de las Biomosas	34
2.2.2.1	Densidad Real	34
2.2.2.2	Densidad Aparente	35
2.2.2.3	Porosidad	36
2.2.2.4	Determinación del Punto de Carga Cero	36
2.2.2.5	Determinación de los Sitios Ácidos y Básicos	36
2.2.2.6	Método de Espectroscopía IR	38
2.2.3	Método Analítico para la determinación del Espectro del Paracetamol	38
2.2.3.1	Preparación de las Soluciones	39
2.2.3.2	Pruebas de Sensibilidad o Barrido	39
2.2.4	Validación del Método Analítico	39
2.2.4.1	Límite de Detección	39
2.2.4.2	Límite de Cuantificación	40



2.2.4.3	Rango de Trabajo y Linealidad	40
2.2.4.4	Rango de trabajo, Curva de Calibración	40
2.2.4.5	Exactitud y Veracidad del Método Analítico (Validación de la Curva de Calibración)	40
2.2.4.5.1	Repetibilidad	40
2.2.4.5.2	Confiabilidad	40
2.2.5	Experimentos de Adsorción	41
2.2.5.1	Dosificación de Biomasa	41
2.2.5.2	pH	42
2.2.5.3	Tiempos de Contacto	42
2.2.5.4	Temperatura y Concentración	42
2.2.6	Estudio Cinético	42
2.2.6.1	Modelo de Pseudo Primer Orden (Ecuación de Lagergren)	42
2.2.6.2	Modelo de Pseudo Segundo Orden	43
2.2.7	Estudio de Equilibrio	44
2.2.7.1	Isoterma de Adsorción de Langmuir	44
2.2.7.2	Isoterma de Adsorción de Freundlich	44
2.2.7.3	Isoterma de Adsorción de Dubinin Radushkevich (D-R)	45
CAPITULO III: ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN		46
3. 1	Caracterización de las Biomosas	46
3.1.1	Densidad Real	46
3.1.2	Densidad Aparente	46
3.1.3	Porosidad	47
3.1.4	Punto de Carga Cero	47
3.1.5	Sitios Ácidos y Básicos	48
3.1.6	Espectroscopía IR	50
3. 2	Método Analítico	53
3.2.1	Determinación de la Longitud de Onda del Paracetamol (Barrido)	53
3.2.2	Límite de Detección y Cuantificación	53
3.2.3	Rango de Trabajo y Linealidad	54
3.2.4	Curva de Calibración Final	54
3.2.5	Exactitud o Veracidad del Método Analítico (Validación de la Curva de Calibración)	55
3.2.5.1	Repetibilidad	55
3.2.5.2	Confiabilidad	56
3. 3	Estudio de los Factores en la Adsorción de Paracetamol	56
3.3.1	Dosificación de Biomasa en la Remoción de Paracetamol	56
3.3.2	Influencia del pH en la Remoción de Paracetamol	58
3.3.3	Influencia de los Tiempos de Contacto en la Remoción de Paracetamol	60
3.3.4	Influencia de la Concentración y Temperatura en la Remoción de Paracetamol	61
3. 4	Cinética de Adsorción	64



3.4.1	Pseudo Primer Orden del Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao.	64
3.4.2	Pseudo Segundo Orden del Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao.	65
3.5	Isoterma de Adsorción en el Equilibrio	66
3.5.1	Modelo de Equilibrio de Adsorción de Langmuir del Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao	68
3.5.2	Modelo de Equilibrio de Adsorción de Freundlich del Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao	69
3.5.3	Modelo de Equilibrio de Adsorción de Dubinin Radushkevich D-R del Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao	71
CONCLUSIONES		74
RECOMENDACIONES		75
BIBLIOGRAFÍA		76



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Reacción general de la Síntesis del Acetaminofén	20
Figura 2 Muestras de Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao	34
Figura 3 Método del Picnómetro para la obtención de la Densidad Real de la Cáscara de Cacao	35
Figura 4 Método de la Probeta para la obtención de la Densidad Aparente del Bagazo de Caña de Azúcar	36
Figura 5 Método de Boehm para la obtención de los Sitios Ácidos y Básicos del Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao	38
Figura 6 Espectrofotómetro UV/Vis Genesys 10S UV/Vis	39
Figura 7 Punto de Carga Cero del Bagazo de Caña de Azúcar	47
Figura 8 Punto de Carga Cero de la Cáscara de Cacao	48
Figura 9 Sitios Ácidos del Bagazo de Caña de Azúcar	49
Figura 10 Sitios Básicos del Bagazo de Caña de Azúcar	49
Figura 11 Sitios Ácidos de la Cáscara de Cacao	49
Figura 12 Sitios Básicos de la Cáscara de Cacao	50
Figura 13 Espectro FT-IR de Bagazo de Caña de Azúcar Puro	51
Figura 14 Espectro FT-IR de Bagazo de Caña de Azúcar Puro Vs Bagazo de Caña de Azúcar con Paracetamol	51
Figura 15 Espectro FT-IR de la Cáscara de Cacao Pura	52
Figura 16 Espectro FT-IR de la Cáscara de Cacao Pura Vs Cáscara de Cacao con Paracetamol	53
Figura 17 Curva Inicial de Paracetamol	54
Figura 18 Curva de Calibración Final de Paracetamol	55
Figura 19 Influencia de la Dosificación de biomasa sobre la Capacidad de Absorción del Bagazo de Caña de Azúcar; Concentración de Solución: 51.28 mg.L ⁻¹ ; Volumen de Solución: 20 mL; Tiempo de contacto: 60min; pH de solución: 6.5; Temperatura: 25°C	57
Figura 20 Influencia de la Dosificación de biomasa sobre la Capacidad de Absorción de la Cáscara de Cacao; Concentración de Solución: 52.47 mg.L ⁻¹ ; Volumen de Solución: 20 mL; Tiempo de contacto: 60min; pH de solución: 6.48; Temperatura: 25°C	58
Figura 21 Influencia del pH sobre el Porcentaje de Remoción (%) de Paracetamol en Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao; Concentración de Solución: 51.61 mg.L ⁻¹ ; Volumen de Solución: 20 mL; Tiempo de contacto: 60min; Temperatura: 25°C	59
Figura 22 Diagrama de Especiación del Paracetamol	59
Figura 23 Influencia del pH sobre la Capacidad de Absorción de Paracetamol en Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao	60
Figura 24 Influencia de los Tiempos de Contacto sobre la Capacidad de Absorción del Bagazo de Caña de Azúcar	60
Figura 25 Influencia de los Tiempos de Contacto sobre la Capacidad de Absorción de la Cáscara de Cacao	61
Figura 26 Porcentaje de Remoción (%) de Paracetamol a 20, 30 y 40°C con Bagazo de Caña de Azúcar	62



Figura 27 Capacidad de Adsorción (q_e) de Paracetamol a 20, 30 y 40°C con Bagazo de Caña de Azúcar	62
Figura 28 Porcentaje de Remoción (%) de Paracetamol a 20, 30 y 40°C con Cáscara de Cacao	63
Figura 29 Capacidad de Adsorción (q_e) de Paracetamol a 20, 30 y 40°C con Cáscara de Cacao	64
Figura 30 Modelo Pseudo Primer Orden del Bagazo de Caña de Azúcar y de la Cáscara de Cacao	65
Figura 31 Modelo Pseudo Segundo Orden del Bagazo de Caña de Azúcar y de la Cáscara de Cacao	66
Figura 32 Isotherma de Adsorción del Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao	66
Figura 33 Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de Giles	67
Figura 34 Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC	67
Figura 35 Linealización de la ecuación de Langmuir a 20°C, 30°C y 40°C del Bagazo de Caña de Azúcar	69
Figura 36 Linealización de la ecuación de Langmuir a 20°C, 30°C y 40°C de la Cáscara de Cacao	69
Figura 37 Linealización de la ecuación de Freundlich a 20°C, 30°C y 40°C, del Bagazo de Caña de Azúcar	70
Figura 38 Linealización de la ecuación de Freundlich a 20°C, 30°C y 40°C, de la Cáscara de Cacao	70
Figura 39 Linealización de la ecuación de Dubinin Radushkevich (D-R) a 20°C, 30°C y 40°C, del Bagazo de Caña de Azúcar	71
Figura 40 Linealización de la ecuación de Dubinin Radushkevich (D-R) a 20°C, 30°C y 40°C, de la Cáscara de Cacao	72
Figura 41 Comparación de las Isothermas de Adsorción del Modelo de Dubinin Radushkevich vs Datos Experimentales a 20°C, 30°C y 40°C, del Bagazo de Caña de Azúcar	73
Figura 42 Comparación de las Isothermas de Adsorción del Modelo de Dubinin Radushkevich vs Datos Experimentales a 20°C, 30°C y 40°C, de la Cáscara de Cacao	73



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Adsorción de distintos contaminantes, mediante el uso de biomásas de origen natural	22
Tabla 2 Materiales, Reactivos y Equipos para los procesos de preparación y caracterización de las biomásas	33
Tabla 3 Resultados Estimados de Densidad Real, Densidad Aparente y Porosidad del Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao	46
Tabla 4 Obtención de los Sitios Ácidos y Básicos del Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao	48
Tabla 5 Resultados de las Pruebas de Determinación de la Longitud de Onda del Paracetamol a distintos valores de pH	53
Tabla 6 Límite de Detección y Límite de Cuantificación de la Concentración de 5mg.L^{-1}	53
Tabla 7 Concentraciones Finales de la Curva de Calibración de Paracetamol	55
Tabla 8 Mediciones en UV Visible de la Concentración 50mg.L^{-1} de Paracetamol, para la Validación del Método Analítico	55
Tabla 9 Resultados de Confiabilidad para la Exactitud y Veracidad del Método Analítico	56
Tabla 10 Comparación de los Porcentajes de Remoción(%) y q_e (mg.g^{-1}) de la Dosificación de Biomásas del Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao	56
Tabla 11 Valores de pH Inicial y pH Final y condiciones del proceso de Adsorción de Paracetamol con Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao	58
Tabla 12 Resultados de las pruebas de Influencia de Temperatura a 20, 30 y 40°C, sobre la Capacidad de Adsorción del Bagazo de Caña de Azúcar	61
Tabla 13 Resultados de las pruebas de Influencia de Temperatura a 20, 30 y 40°C, sobre la Capacidad de Adsorción de la Cáscara de Cacao	63
Tabla 14 Parámetros del Modelo Cinético de Pseudo Primer Orden, aplicados a la adsorción de Paracetamol sobre Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao	65
Tabla 15 Parámetros del Modelos Cinéticos de Pseudo Segundo Orden, aplicados a la adsorción de Paracetamol sobre Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao	66
Tabla 16 Parámetros de la Isotherma de Langmuir, aplicados a la adsorción de Paracetamol sobre Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao a 20, 30 y 40 °C	68
Tabla 17 Parámetros de la Isotherma de Freundlich, aplicados a la Adsorción de Paracetamol sobre Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao a 20, 30 y 40°C	70
Tabla 18 Parámetros para la obtención del Modelo de Dubinin Radushkevich D-R a 20°C de la Cáscara de Cacao	71
Tabla 19 Parámetros de la Isotherma de Dubinin Radushkevich, aplicados a la Adsorción de Paracetamol sobre Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao a 20, 30 y 40°C	72

CLÁUSULA DE LICENCIA Y AUTORIZACIÓN PARA PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL



Universidad de Cuenca

Cláusula de Licencia y Autorización para Publicación en el Repositorio Institucional

Paola Salomé Freire Moncayo, en calidad de autora y titular de los derechos morales y patrimoniales del Trabajo de Titulación, **"REMOCIÓN DE PARACETAMOL POR BIOSORCIÓN EN TANQUE AGITADO USANDO CÁSCARA DE CACAO Y BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR"**, de conformidad con el Art. 114 del CÓDIGO ORGÁNICO DE LA ECONOMÍA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACIÓN reconozco a favor de la Universidad de Cuenca una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

Asimismo, autorizo a la Universidad de Cuenca para que realice la publicación de este trabajo de titulación en el Repositorio Institucional, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Cuenca, 10 de enero de 2018



Paola Salomé Freire Moncayo

C.I: 0105669402

CLÁUSULA DE PROPIEDAD INTELECTUAL



Universidad de Cuenca
Cláusula de Propiedad Intelectual

Paola Salomé Freire Moncayo, autora del trabajo de titulación, **"REMOCIÓN DE PARACETAMOL POR BIOSORCIÓN EN TANQUE AGITADO USANDO CÁSCARA DE CACAO Y BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR"**, certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autora.

Cuenca, 10 de enero de 2018



Paola Salomé Freire Moncayo

C.I: 0105669402



DEDICATORIA

Dedico este proyecto a mis padres Gina y Fernando, quienes son el motor de mi vida, gracias por enseñarme e impulsarme a seguir mis sueños y cumplir todas mis metas, las mismas que no serían nada si no pudiera compartirlas con ambos, espero que puedan sentirse orgullosos, gracias a su esfuerzo por hacer de mí una persona correcta y por todo el amor que siempre me han brindado, marcando cada paso de mi vida.

A mis hermanos Christian y Michelle por apoyarme en todo a lo largo de mi carrera universitaria, les dedico este proyecto, gracias por siempre contagiarme su alegría, sobre todo en esos momentos en los que sólo un hermano sabe cómo extender una mano, mientras te da un golpecito de empuje con la otra.

A mi novio Miguel, quien siempre ha estado a mi lado apoyándome, creyendo en mí y compartiendo las alegrías y tristezas, quien me hace una mejor persona y me da fuerzas para no rendirme a pesar de los tropiezos del camino, mi compañero, mi cómplice y mi mejor amigo.

A mis amigos Mishel, Vanne, Juan, y Luis, quienes llenaron mi vida de increíbles experiencias y cariño, quienes me enseñaron el valor de una verdadera amistad, gracias por todo.



AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a Dios, por brindarme fuerza y perseverancia a lo largo de toda mi carrera universitaria, permitiéndome culminar una etapa más en mi vida.

Quiero agradecer por todo el apoyo y la confianza a la Ing. María Eulalia Peñafiel, quien ha sido un pilar fundamental a lo largo del desarrollo del proyecto, gracias por el aprendizaje, la guía, el compromiso y sobre todo la entrega brindada para alcanzar el éxito del mismo.

A la Dra. María Eulalia Vanegas, directora del Centro de Estudios Ambientales, quien me abrió las puertas y me brindó la oportunidad de ser parte de este proyecto, gracias por la acogida y la confianza depositada.

A la Ing. Diana Brazales, gracias por todo el apoyo, el esfuerzo y la entrega, ya que sin su ayuda, el trabajo tanto dentro, como fuera del laboratorio jamás habría sido tan acogedor y profesional, gracias por los conocimientos impartidos, por la confianza que depositó en mí y sobre todo por su amistad.

Y por último, a todos quienes de una u otra forma supieron apoyarme con sus conocimientos y consejos.

INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental se presenta como una problemática que abarca todos los compartimentos ambientales, por ello la búsqueda de soluciones a los problemas de contaminación ya sea a grande o pequeña escala se ha convertido en una lucha constante, en este sentido el avance tecnológico ha permitido el desarrollo de técnicas de depuración cada vez más eficientes, económicas y ambientalmente amigables.

Dentro de la problemática ambiental han tomado relevancia los contaminantes emergentes, llamados así porque no se encuentran regulados y sus emisiones no son controladas, entre los cuales se encuentran los productos farmacéuticos, cuya presencia en aguas ha sido reportada en varios estudios (Paíga et al., 2016), (Gil, Soto, Usma, & Gutiérrez, 2012), y (Moreno et al., 2013). También se reporta la presencia de contaminantes emergentes en organismos vivos como peces, en donde se identificó al diclofenaco, naproxeno e ibuprofeno en intervalos de 6 a 95 ng.mL⁻¹, 1.6 a 32 ng.mL⁻¹ y 16 a 30 ng.mL⁻¹, respectivamente según (Moreno et al., 2013), también se han identificado efectos adversos como neurotoxicidad en almejas (Nunes et al., 2017), toxicidad sobre la endocrina, el riñón y la reproducción en peces (Xia, Zheng, & Zhou, 2017), y en algunos vegetales como zanahorias, lechugas, maíz y papas por ser regados con aguas contaminadas con fármacos (Moreno et al., 2013).

El Paracetamol un medicamento de venta libre y alto consumo por su poder analgésico y antiinflamatorio, es uno de los fármacos más reportados en los cuerpos de agua estudiados (Paíga et al., 2016), sobre todo porque las plantas de tratamiento convencionales no son capaces de removerlo ocasionando que este se bioacumule en los ríos (Gil, Soto, Usma, & Gutiérrez, 2012) y (Xia, Zheng, & Zhou, 2017).

La biosorción es una técnica que describe la capacidad que tienen ciertas biomásas para capturar contaminantes, en los últimos tiempos ha recibido una especial atención, debido a su potencialidad en el tratamiento de aguas residuales (Monge et al., 2008).

Este proyecto plantea el proceso de remoción de paracetamol por medio de la biosorción, mediante la técnica de tanque agitado, utilizando como adsorbentes Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao, empleando UV/Visible para la determinación de las concentraciones adsorbidas por dichas biomásas.

IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN

Los contaminantes emergentes suponen un gran problema para el ambiente, debido a varios factores como su alto consumo, sus deficientes formas de tratamiento y eliminación de las aguas (Garzón, Soto, Gutierrez, & Florez, 2012) y sobre todo porque son cada vez más los estudios que reportan posibles impactos al medio como por ejemplo, daños hepáticos, renales y hasta mortalidad en peces (Prada, 2009), (Lannacone & Alvarino, 2009) indican que existe inmovilidad en la *Daphnia Magna* al cabo de 96 horas en contacto con paracetamol y (Acevedo-Barrios, Severiche-Sierra, & Morales, 2017) manifiestan que se observan efectos crónicos principalmente en organismos acuáticos, afectando su índice de crecimiento y tasas de reproducción en algas, zooplancton y peces, estos estudios impulsan a investigar técnicas limpias y sustentables capaces de depurar estos contaminantes de los medios afectados.

El paracetamol o acetaminofén es uno de los fármacos más utilizados en la mayoría de los países debido a su poder analgésico, antipirético, antiinflamatorio y a su bajo costo. Es ingrediente de muchos medicamentos para la gripe y el resfrío y se encuentra dentro de la lista de los 23 fármacos más vendidos en el Ecuador. Reportes dados por (Santos et al., 2013), indican que su presencia en los cuerpos de agua es de alrededor de $0,25 \mu\text{g.L}^{-1}$, sin embargo también se reporta un valor de $1.63 \mu\text{g.L}^{-1}$ correspondiente a *p*-aminofenol producto de transformación del paracetamol. Según (Quesada Penate, 2009) varias han sido las técnicas probadas para la remoción de paracetamol, como la adsorción, floculación, precipitación, ósmosis inversa, combustión y procesos biológicos.

La adsorción es una técnica que se basa en la adherencia física o enlazamiento de los iones y moléculas sobre la superficie de otra molécula y ha sido utilizada como una tecnología de limpieza de metales, compuestos orgánicos tóxicos y contaminantes (Cuizano, Llanos, & Navarro, 2009), sobre todo con el uso de biomásas que según (Tejada, Villabona, & Garcés, 2015) son buenos adsorbentes por sus características físicas, composición química como grupos funcionales o sitios activos y su bajo costo.



OBJETIVOS

Objetivo General.

- Determinar la capacidad de remoción de Paracetamol en solución acuosa, con biomاسas de cáscara de cacao y bagazo de caña de azúcar, mediante la técnica de adsorción en tanque agitado.

Objetivos Específicos.

- Caracterizar los biosorbentes.
- Realizar el estudio cinético y de equilibrio del proceso de biosorción de paracetamol por residuos de cáscara de cacao y bagazo de caña de azúcar.
- Establecer comparaciones entre las dos biomاسas y determinar el mejor biosorbente del contaminante, en función de cantidad de paracetamol adsorbido por unidad de biomasa.



CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO

1.1 Contaminantes Emergentes

Los contaminantes emergentes son compuestos de distinto origen y naturaleza química, los cuales han pasado inadvertidos debido a que no se encuentran regulados y sus emisiones no son controladas o monitoreadas de ninguna forma. Entre estos compuestos se encuentran de forma principal los productos surfactantes, farmacéuticos, aditivos de gasolinas, antisépticos, aditivos industriales, esteroides, hormonas, drogas de abuso y subproductos de la desinfección del agua, su principal característica radica en que los procesos de rápida transformación y remoción parcial se pueden compensar por la constante introducción de estos en la biota (Becerril, 2009).

La principal preocupación por la presencia de estos contaminantes en el medio ambiente a pesar de que se encuentran en bajas concentraciones (ppm o ppb), se debe a que estos tienden acumularse tanto en las aguas como en los organismos que se encuentran en contacto con estos y debido a que la gran mayoría de los contaminantes emergentes no tienen estudios ecotoxicológicos de incidencia, ocasionan que sea difícil predecir qué efectos tendrían en la salud de los seres humanos y en los distintos organismos acuáticos en los que se puedan presentar, generando una situación alarmante en donde el principal objetivo es la eliminación del contaminante en los medios ya afectados y el control para disminuir su incidencia y futuros efectos en el ambiente (Barceló & López, 2008).

Estos contaminantes se encuentran entre las líneas de investigación de mayor prioridad de muchos organismos dedicados a la protección de la salud pública y medioambiental, tales como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia para la Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos (EPA) y la Agencia Europea para el Medio Ambiente (AEMA) (Álvarez, 2014).

El proyecto AQUATERRA realizado en España entre los años de 2004 y 2009 realizó el seguimiento de 30 fármacos, evidenciando su presencia en los cuerpos de agua, sobre todo en las del mediterráneo, específicamente en la cuenca del río Ebro (Patiño, Díaz, & García, 2014).

1.2 Fármacos en el Medio Ambiente

Los fármacos son uno de los compuestos más estudiados en los últimos años, debido a que han sido detectados en el medio ambiente de forma directa o por sus metabolitos, algunos de los más importantes incluyen a los analgésicos,

antiinflamatorios, antibióticos, antiepilépticos, anticonceptivos orales, esteroides y tranquilizantes, estos se encuentran en las aguas superficiales o subterráneas en concentraciones dentro del rango de ng.L^{-1} o $\mu\text{g.L}^{-1}$, mientras que en los suelos y sedimentos, pueden persistir durante largos períodos de tiempo y alcanzan concentraciones de hasta g.Kg^{-1} (Barceló & López, 2008). Entre los fármacos más abundantes en el agua se encuentran el Diclofenaco, Paracetamol, Ibuprofeno, Estrona, Estriol, Sulfametoxazol, Ciprofloxacino, Naproxeno, Trimetoprima, Ofloxacino y Ácido acetilsalicílico (Lehmphul, 2016).

1.3 Paracetamol

El Paracetamol también conocido como Acetaminofén, Acetaminofeno, o DCI es un analgésico y antiinflamatorio eficaz (Despertares, 2014), el mismo que sirve para calmar el dolor, reducir la fiebre y para controlar del dolor leve o moderado causado por diferentes afecciones al organismo, como las articulares, otalgias, cefaleas, dolor odontogénico, neuralgias y procedimientos quirúrgicos menores, también es un medicamento eficaz en el tratamiento de la fiebre ocasionada por infecciones virales y dolores de garganta, razones por las que este medicamento es muy utilizado dentro de nuestro medio (Arthritis Foundation, 2016).

Sus principales características fisicoquímicas describen al paracetamol como un polvo cristalino o cristal incoloro, con un punto de ebullición de aproximadamente 500°C y punto de fusión entre 169 y 170°C , una solubilidad en agua de 14 g.L^{-1} a una temperatura de 20°C , también es soluble en acetona, etanol y metanol.

El paracetamol se puede descomponer cuando es calentado de forma intensa a una temperatura por encima de los 45°C , tiene un pK_a de 9.38 y es considerado como una base débil, tiene una densidad de 1.293 g.cm^{-3} y su pH en soluciones acuosas varía de 5.3 a 6.5 (Pubchem, 2004). Su síntesis consiste en una reacción entre el p-aminofenol y el anhídrido acético produciéndose la acetilación del p-aminofenol y obteniéndose así el paracetamol y el ácido acético (Martínez Vivas, 2013).

Fórmula molecular: $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$

Estructura Química:

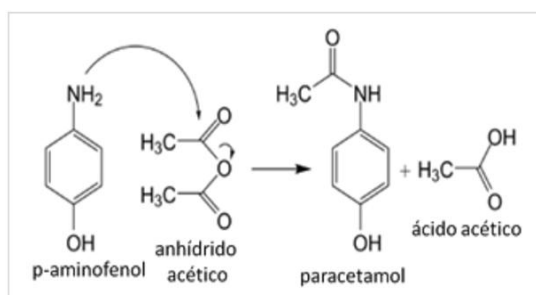


Figura 1 Reacción general de la Síntesis del Acetaminofén

Fuente: Martínez Vivas, 2013

El Acetaminofén, es considerado como un fármaco seguro, mientras sea consumido dentro de las cantidades normales, estas varían entre los 500 y 650 mg dentro de un período de 8 horas, mientras que la dosis máxima a la que se debe exponer un organismo es de 1 g cada 6 horas. Sin embargo, un consumo por encima de los 6 g al día resultaría tóxico para cualquier organismo, ocasionando daños principalmente al hígado produciéndole una insuficiencia hepática y en casos más extremos la muerte (Pérez, 2016).

La principal forma de llegada del paracetamol a las fuentes de aguas es debido a que es excretado en un porcentaje del 55 al 80% de la cantidad total ingerida a través de la orina de los consumidores del fármaco (Álvarez Torrellas, 2014), produciendo a su vez metabolitos que se van acumulando en las aguas, las que llegan a los sistemas de depuración, los que no están en condiciones o provistos de tratamientos que sean efectivos a la hora de degradar estos compuestos, por lo que al final del proceso de tratamiento, estos contaminantes emergentes son vertidos directamente a los cuerpos de agua (Works, 2014). Según (Bound & Voulvoulis, 2006) se encontraron concentraciones de paracetamol en un rango de 79 ± 10 a 112 ± 22 ng.L⁻¹, en aguas residuales provenientes de distintas plantas de tratamiento.

1. 4 Técnicas de Remoción

Varios proyectos de investigación han logrado desarrollar técnicas para la remoción de paracetamol en fase acuosa, dichas técnicas son consideradas como convencionales (adsorción) y no convencionales (ultrasonido, oxidación húmeda catalítica, proceso combinado adsorción-oxidación húmeda catalítica ADOX, utilizando carbones activados como catalizadores) (Quesada Penate, 2009).

Otras técnicas de remoción son la coagulación, filtración con coagulación, ozonización, adsorción por adsorbentes sólidos, precipitación, intercambio iónico, ósmosis inversa y procesos avanzados de oxidación que sirven para eliminar principalmente contaminantes orgánicos del agua (Rashed, 2013).

La remoción de paracetamol ha logrado alcanzar porcentajes del 40 y 70% mediante tecnología de membranas y una remoción del 100% mediante la adsorción en carbón activado según (Khamis et al., 2011), quien describe las condiciones del estudio, en el cual se preparó la solución madre disolviendo el paracetamol en acetonitrilo y agua a un pH de 3.45 en una proporción (90:10) a una concentración de 100 ppm.

1.5 Biosorción

La biosorción hace referencia al proceso de captación de contaminantes por parte de una biomasa ya sea viva o muerta, en base a mecanismos fisicoquímicos como el intercambio iónico o la adsorción, esta última permite la eliminación de sustancias orgánicas y contaminantes inorgánicos, sobre todo cuando una solución que contiene un soluto adsorbible entra en contacto con un sólido altamente poroso, en donde las fuerzas intermoleculares líquido-sólido de atracción, provocan que algunas moléculas del soluto de la solución sean depositadas en la superficie sólida.

Por lo general, en este proceso intervienen dos fases, la primera es la sólida o biosorbente y la segunda es el componente líquido o solvente, siendo este generalmente el agua, el mismo que contiene todas las especies de contaminantes disueltas que van a ser asimiladas durante el proceso de adsorción por parte del biosorbente; el uso de biomاسas vivas como, células vivas de microorganismos, bacterias, algas y células vivas de hongos, muchas veces contribuyen a que se mejore el proceso de biosorción (Cañizares & Villanueva, 2000).

La calidad y eficacia del biosorbente siempre estará determinada por la cantidad de adsorbato o contaminante que pueda atraer y retener de forma inmovilizada (Cuizano & Navarro, 2008).

La principal característica de este proceso es que los sorbentes que se utilizan, como por ejemplo los distintos tipos de biomاسas, tienden de forma natural a acumular los contaminantes por diferentes mecanismos fisicoquímicos.

El uso de biosorbentes se muestra como un método económico y eficiente en la eliminación de diversos contaminantes en el medio acuático (Silva, 2007), principalmente por el fomento a la reutilización de los residuos y porque se contribuye a la reducción del impacto ambiental previsto por ellos.

En los últimos años, la búsqueda de adsorbentes de bajo costo con capacidades de unión a contaminantes se ha intensificado, por ello los materiales disponibles localmente, tales como, residuos agrícolas y desechos industriales pueden ser útiles.

Existe una gran cantidad de materiales que pueden ser utilizados como adsorbentes, los mismos que cumplen características que determinan su eficiencia, como por ejemplo, bajo costo, abundancia, fácil manejo, regeneración, alta capacidad de adsorción y alta superficie específica, entre estos se encuentran, el

carbón activado, arcillas, zeolitas, gel de sílice (Mestanza, 2012), también están los biosorbentes procedentes de diferentes fuentes naturales, como los tallos de uva (Villaescusa, Fiol, Poch, Bianchi, & Bazzicalupi, 2011), cáscara de arroz, bagazo de caña de azúcar, cáscara de maní, mazorca de maíz, cáscara de coco, fibra de coco, basura de bambú, café molido y tallos de plátano (Zhou, Zhang, & Cheng, 2015).

Tabla 1 Adsorción de distintos contaminantes, mediante el uso de biomásas de origen natural

Material Adsorbente	Producto	% Remoción	qe (mg.g ⁻¹)	Referencia
Carbón activo de cáscara de cacao	4-nitrophenol		167.67	(Ahmad, Daud, Ahmad, & Radzi, 2011)
Carbón activo de cáscara de cacao	Colorante catiónico		212.77	(Ahmad, Daud, Ahmad, & Radzi, 2012)
Bagazo de uva	Diclofenaco	22.8	76.98	(Antunes et al., 2012)
Bagazo de caña de azúcar	Colorantes	89		(Tahir, Sultan, Akhtar, Hameed, & Abid, 2016)
Bagazo de caña de azúcar	Petróleo	99		(Brandão, Souza, Ferreira, Hori, & Romanielo, 2010)

1. 6 Biomasa

La biomasa constituye un conjunto de materia orgánica de origen ya sea animal o vegetal, la que proviene principalmente de su transformación natural o artificial, esta es considerada como una fuente alterna de energía o energía renovable (Morales, 2016).

Se entiende por biomasa a la fracción biodegradable de los residuos y desechos principalmente de origen industrial y forestal, la que por sus características fisicoquímicas y energéticas se ha posicionado como un nuevo adsorbente eficaz en la remoción de contaminantes, aportando soluciones a distintos problemas ambientales (Silva, Lamela, Carmenaty, & Naranjo, 2014).

1.6.1 Bagazo de Caña de Azúcar

El término “bagazo” hace referencia al residuo fibroso que se obtiene como resultado de la extracción de jugo de una fruta o de una planta. Según la

Organización de las Naciones Unidas para la alimentación y la agricultura, en Ecuador se cultivan aproximadamente 8 millones de toneladas de caña de azúcar.

El bagazo es un material leñoso, o residuo fibroso de características lignocelulósicas, obtenido tras del prensado y la extracción de los jugos de la caña, está formado en su mayoría de agua, fibra celulosa y pequeñas cantidades de sólidos solubles, su composición varía en función del tipo de caña, madurez y sobre todo del método de cosecha (Boarini Sorg, 2006).

Se estima que cada tonelada de caña de azúcar produce alrededor de un 34 % de bagazo y un 3.5 % de cachaza, por lo que se estima que la producción de bagazo de caña de azúcar para América Latina sería de 124 millones toneladas métricas anuales.

Bibliográficamente se citan valores de hemicelulosa, celulosa y lignina para el bagazo de caña de azúcar del 25, 50 y 25% respectivamente, según (Pandey, Soccol, Nigam, & Soccol, 2000), por otro lado (Pernalet, Piña, Suárez, Ferrer, & Aiello, 2008) indica que un bagazo de caña de azúcar no tratado contiene valores del 24.42 y 51.67% de hemicelulosa y celulosa respectivamente.

1.6.2 Cáscara de Cacao

La cáscara de cacao es considerada como un subproducto o un desecho abundante proveniente de la explotación cacaotera, por ser un desperdicio agrícola con contenido celulósico, tiene una alta capacidad de adsorción de contaminantes, razón por la que es considerado como un adsorbente eficaz de contaminantes en solución acuosa (Ardila & Carreño, 2011).

Estudios de caracterización han revelado varias cualidades de la cáscara de cacao, como por ejemplo, su gran poder de absorción y de retención de agua, un alto contenido de grupos OH los que se asocian principalmente a la presencia de celulosas y ligninas y por último una alta biodegradabilidad (Padrón-Gamboa et al., 2004).

La producción de cacao en Ecuador según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), alcanza valores cercanos a las 156 216 toneladas anuales, este está compuesto por las semillas de cacao, cáscara, granza, triturado y manguay los mismos que se consideran como desechos, de estos la cáscara corresponde a un 12% reportando un valor de 18 200 toneladas anuales (Crespo & Geomara, 2008).

La cáscara de cacao presenta valores de hemicelulosa, celulosa y lignina del 35.26, 41.92 y 0.95 % respectivamente, según (Cruz et al., 2012).

1.7 Caracterización de las Biomosas

Existen ciertas características físicas y químicas, que se deben conocer sobre los materiales que son usados como biosorbentes, ya que estas determinan la capacidad y disposición que las biomosas tendrán dentro del proceso de adsorción.

1.7.1 Densidad Real

La densidad real es una propiedad general de todas las sustancias, sin embargo, su valor es específico para cada una de ellas, lo que permite que sean identificadas y diferencias unas de otras. Esta propiedad se define como la unidad de masa de una sustancia presente, en una unidad de volumen (Rodríguez, 2012).

1.7.2 Densidad Aparente

La densidad aparente de un sólido, es una propiedad física que depende fundamentalmente de cómo dicho sólido tiende a llenar un volumen, es decir esta densidad hace relación a la cantidad de peso de una muestra que puede acumularse en un volumen dado. Este parámetro varía según el grado de compactación y el contenido de humedad que tenga la muestra (Nogués & García, 2010). La densidad aparente es una característica física importante, ya que esta determina que los materiales adsorbentes que tengan un alto valor en su densidad aparente, presentarán resultados satisfactorios en procesos de adsorción de contaminantes (Izquierdo Sanchis, 2010).

1.7.3 Porosidad

Hace relación a la fracción de su volumen que está siendo ocupado por espacio vacío (Nava, 2004). Es una medida de rugosidad y de capacidad de superficie (Martínez & Rodríguez, 2013), en donde por efectos prácticos se calcula a partir de las densidades aparente y real de la muestra. La porosidad es importante dentro de los procesos de adsorción, ya que esta determina el espacio disponible entre las partículas, que será llenado por el líquido. (Cabrera, 2017).

1.7.4 Punto de carga cero PCC

El punto de carga cero (PCC), es el valor de pH en el cual la carga neta total de las partículas ya sea externa o interna resulta neutra sobre la superficie del material que actúa como adsorbente, en otras palabras, el punto de carga cero menciona que el número de sitios positivos y negativos es igual, este parámetro se utiliza para determinar la afinidad de un determinado adsorbente por un adsorbato específico (Amaringo Villa, 2013). Existen múltiples investigaciones que relacionan al punto de carga cero con la remoción de contaminantes por medio de residuos agroindustriales, ya que este parámetro permite determinar el valor de pH propicio

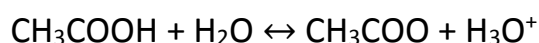
al que debe realizarse el proceso de adsorción, garantizando de esta forma que los resultados obtenidos en la remoción del contaminante por parte de la biomasa, serán los más confiables gracias a un proceso eficiente (Amaringo Villa, 2013). Al ser el punto de carga cero de un material sólido un punto de equilibrio de cargas, se debe tener en cuenta que su carga superficial variará en función del pH, por lo que si los valores de este son mayores que los de su punto de carga cero, entonces su superficie tenderá a cargarse de forma negativa, caso contrario si el valor del pH se encuentra por debajo de su punto de carga cero, su superficie quedará cargada positivamente (Amaringo Villa, 2013). El punto de carga cero de un sorbente es ácido cuando la concentración de sitios ácidos es mayor que la de los sitios básicos de dicho sorbente (Ramos, 2010). Es importante dentro del proceso de adsorción ya que nos permite conocer la distribución de cargas sobre la superficie del material biosorbente, para posteriormente evaluar su capacidad de remoción de contaminantes de carácter aniónico o catiónico (Amaringo & Hormaza, 2013).

1.7.5 Sitios Ácidos y Básicos

Dentro de la química existen conceptos que ayudan a explicar el comportamiento de una sustancia o de un compuesto que puede actuar como ácido o como base, estos conceptos han sido citados a lo largo de la historia por diferentes autores, comenzando por Arrhenius, luego estos fueron ampliados por Brönsted-Lowry y por último Lewis fue quien clasificó como ácidos o bases a muchas sustancias que según los autores anteriores eran imposibles de catalogar (Zapata Hernández, 2002).

Según Arrhenius los sitios ácidos se definen como compuestos capaces de producir iones H^+ (protones) en solución acuosa y los sitios básicos son aquellos compuestos que producen iones OH^- (hidroxilos), de igual forma en solución acuosa, la fuerza tanto de un ácido como de una base está determinada por el grado de disociación que tenga el compuesto en el agua, siendo estos ácidos y bases fuertes, cuando sus iones se disocian completamente en agua (Rodríguez Calderón, 2006).

La definición de sitios ácidos y básicos propuesta por Brönsted-Lowry determina que un ácido es una sustancia cuya característica principal es liberar protones al momento de disociarse, los mismos que son transferidos a otra sustancia en solución y una base es aquella sustancia que acepta los protones del ácido, reduciendo así la concentración de protones en la solución. Según Brönsted-Lowry lo anteriormente expuesto puede evidenciarse mediante el siguiente ejemplo de disolución del ácido acético en agua:



Como se puede observar en la reacción el ácido acético dona un protón a la molécula de agua, lo que lo convierte en ácido y el agua sería la base ya que es

receptora de protones (Zapata Hernández, 2002). Los sitios ácidos y básicos son de gran importancia, ya que estos sirven para realizar una evaluación preliminar de las potenciales aplicaciones de ciertos materiales como biosorbentes, definiendo en función de sus resultados si las biomásas son más afines a remover especies catiónicas que aniónicas (Cabrera, León, Pérez, Caridad, & Dopico, 2016).

1.7.6 Superficie Específica (SE)

La superficie específica (SE), hace referencia al área de superficie por unidad de masa, por lo que a menor tamaño de partículas mayor será su superficie específica y aumentará su susceptibilidad a procesos de alteración química, este parámetro se aplica a sólidos con granos o partículas y es importante porque muchos procesos físicos y químicos tienen lugar en la superficie de los sólidos. Dentro de los procesos de adsorción la SE de un compuesto finamente dividido, determina la cantidad adsorbida de una molécula de prueba (adsorbato), cuando ésta cubre la totalidad de la superficie del mismo, formando una capa mono molecular (Gelati, Lozano, Sarli, Filgueira, & Soracco, 2009).

1.8 Proceso de Adsorción

Los procesos de adsorción pueden ser llevados a cabo mediante distintas metodologías y procesos, dentro del estudio se ha realizado la adsorción de paracetamol por lotes mediante tanque agitado.

1.8.1 Proceso por Lotes en Tanque Agitado

Corresponde a un recipiente o un sistema capaz de realizar una agitación y de mantener un ambiente controlado, en donde se desarrollen procesos químicos o biológicos, bajo condiciones específicas, con la finalidad de obtener los mejores resultados (Paz Astudillo, 2010). Consiste en poner en contacto el adsorbente con el adsorbato en fase líquida en el recipiente que se someterá a agitación, en este caso se llevará a cabo el proceso de biosorción de un contaminante emergente en solución acuosa, mediante el uso de residuos de dos biomásas.

Estos biorreactores contribuyen a distintos procesos de laboratorio, debido a que sus ventajas radican en que los costos de operación son bajos, no se requiere mano de obra especializada, tienen un control automático en su producción o ejecución, brindan óptimas condiciones de agitación siempre y cuando la solución o fase líquida no sea demasiado viscosa y por último, logran que en el interior del tanque se produzca una buena mezcla de los materiales, esta última es la razón principal por la cual se empleará esta técnica en el desarrollo del proyecto de investigación.

1.8.2 Proceso en Columnas de Lecho Fijo

El proceso de adsorción de contaminantes en columnas de lecho fijo, es una metodología que difiere de la adsorción por lotes, ya que el proceso en lecho fijo no funciona bajo condiciones de equilibrio, porque continuamente la columna es alimentada con una disolución del contaminante, de tal forma que se establece un proceso de transferencia de masa permanente, entre la fase móvil que contiene el adsorbible (contaminante) y la fase sólida del lecho adsorbente (biomasa) (Taboada, Arrieta, Guerrero, & Ortega, 2013).

1.9 Factores que afectan el Proceso de Adsorción

1.9.1 Cantidad de Adsorbente

La cantidad de adsorbente o dosificación de biomasa influye de forma determinante en el proceso de adsorción, debido a que esta es la responsable de determinar el grado total o la capacidad total de adsorción del sistema, por lo que mientras más superficie disponible exista en el medio, mayor será la capacidad de adsorción, debido al aumento de disponibilidad de sitios activos, sin embargo el exceso de biomasa podría conducir a una conglomeración o saturación de las partículas sólidas, lo que significaría una disminución en el proceso de adsorción (Rheinheimer, 2016).

1.9.2 pH

El pH de una solución desempeña un papel fundamental dentro del proceso de adsorción, ya que este parámetro influye en las características químicas de la solución, como en la carga superficial y en el grado de ionización que tenga el soluto, estas características determinan las interacciones electrostáticas que existen entre el soluto y el adsorbente, dichas interacciones tienen lugar cuando el adsorbato es un electrolito que tiene la capacidad de disociarse dentro de la solución, generando de esta forma cargas que pueden atraer o rechazar la superficie del adsorbente o biomasa que se utilice (Rheinheimer, 2016).

1.9.3 Temperatura

La temperatura es un parámetro capaz de variar la adsorción de un contaminante, ya que cuando ésta aumenta por lo general provoca un aumento significativo en la adsorción, sin embargo, aunque la temperatura se defina como un proceso exotérmico, es frecuente encontrar ejemplos de adsorción en fase líquida que afirmen lo contrario. Varios estudios atribuyen este aumento proporcional de la adsorción en función de la temperatura, a un cambio en las interacciones que se establecen entre la superficie del adsorbente y el adsorbato, las mismas que

pueden ser de naturaleza física o química, siendo estas favorecidas a temperaturas más altas (Mestanza, 2012).

1.9.4 Concentración de la Solución

La concentración inicial de un contaminante en solución, se encuentra íntimamente relacionada con el tiempo de contacto que tenga para ser adsorbida por una biomasa, es decir, dentro de la cinética de adsorción la variación de concentraciones iniciales de la solución en función del tiempo, generará una relación directamente proporcional, entre la cantidad adsorbida del contaminante y el aumento de su concentración inicial, esto se da como resultado del aumento en la fuerza motriz del gradiente de concentración, con un aumento en la concentración inicial de la solución (Boudrahem et al., 2017).

1.9.5 Tiempo de Contacto

Dentro del proceso de adsorción tienen lugar distintas etapas, como las de difusión del soluto desde el fluido hasta la superficie del sólido, la difusión de la partícula de la superficie a los poros y por último el proceso de adsorción, por lo que el tiempo de contacto entre estas etapas es de gran importancia, ya que en función de las características del sistema, cada una de estas puede presentar diferentes resistencias y velocidades, las mismas que tendrán que ser vencidas para alcanzar el estado de equilibrio del sistema, sin embargo es importante tomar en cuenta que los tiempos de contacto muy largos, pueden perjudicar la eficiencia de la remoción por promover procesos de desorción (Rheinheimer, 2016).

1. 10 Técnicas de Análisis

1.10.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible “UV Visible”

La espectroscopía Ultravioleta-Visible es una tecnología que se basa principalmente en el análisis cuantitativo de radiación electromagnética, que pueden absorber o transmitir distintas muestras, siempre en función de cuanta sustancia se encuentre presente, esta técnica trabaja en las longitudes de onda correspondientes a la ultravioleta y visible. La espectroscopía UV/Vis se utiliza principalmente en la determinación cuantitativa de soluciones de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos muy conjugados, estos últimos corresponden a organismos que absorben luz en regiones del espectro electromagnético, como en el visible o ultravioleta. Los principales disolventes para los compuestos orgánicos solubles, son en su mayoría el agua y el etanol y cada uno de los disolventes varía de otros en parámetros que determinan si son adecuados para su uso en espectrometría UV. De igual forma el pH del disolvente utilizado, es un factor determinante en la adsorción del espectro de un compuesto orgánico (Pérez, 2007).

La región UV Visible del espectro, corresponde al rango de longitudes de onda que varía entre los 195 y 400 nm, en donde se pueden identificar dobles enlaces aislados, triples enlaces, enlaces peptídicos, grupos carbonilos y sistemas aromáticos, la región UV es de gran importancia ya que en ésta los distintos compuestos analizados tienen su máxima absorbancia, permitiendo determinar de forma cualitativa y cuantitativa compuestos orgánicos (Abril, Bárcena, & Fernández, 2016).

1.10.2 Espectroscopía FT-IR

La espectroscopía FT-IR se fundamenta, en que las moléculas de un material tienen la posibilidad de rotar y vibrar a distintas frecuencias, manifestando bandas que acaparan prácticamente todos los compuestos moleculares y cada una de estas bandas corresponde a un movimiento determinado de vibración de uno de los enlaces dentro de la molécula, por lo que cada compuesto o sólido analizado, tendrá un comportamiento particular frente a un haz de infrarrojos (Piqué & Vázquez, 2012).

1.11 Cinética de Adsorción

Los modelos cinéticos de adsorción hacen referencia a la velocidad con la que el sistema adsorbato-adsorbente alcanza el equilibrio de adsorción, dicha velocidad se encuentra limitada por las propiedades del adsorbato y del adsorbente (Álvarez Torrellas, 2014). Desde el punto de vista cinético, la etapa de adsorción de un soluto es la más rápida de todas, considerando que se alcanza el punto de equilibrio de forma instantánea, de modo que la cantidad de soluto adsorbido sobre la superficie del poro del adsorbente se considera en equilibrio con la concentración del soluto en la disolución (Menéndez & Santamaría, 2016).

Algunos de los modelos cinéticos de adsorción más utilizados son el Modelo de Pseudo Primer Orden (Ecuación de Lagergren), Modelo de Pseudo Segundo Orden, Ecuación de Elovich y el Modelo de Bangham (Álvarez Torrellas, 2014), sin embargo para este estudio la cinética de adsorción se obtendrá mediante los modelos de Pseudo Primer y Segundo Orden.

1.11.1 Modelo Pseudo Primer Orden (Ecuación de Lagergren)

El modelo cinético de adsorción de pseudo primer orden, asemeja la adsorción como un proceso de reacción química de primer orden, donde su constante de velocidad resulta independiente de la concentración, sin embargo, por lo general lo usual es que la constante de velocidad disminuya conforme aumenta la concentración en fase sólida, por lo que existen modificaciones de este modelo que

permiten resolver los problemas de representación cinética (Álvarez Torrellas, 2014).

1.11. 2 Modelo Pseudo Segundo Orden

Al igual que el modelo de pseudo primer orden, este también hace referencia a un proceso de adsorción con una reacción química, pero en este caso de segundo orden (Álvarez Torrellas, 2014). Este modelo asume que la capacidad de adsorción de un adsorbato es proporcional al número de centros activos que tenga el adsorbente (Menéndez & Santamaría, 2016).

1. 12 Equilibrio de Adsorción

Los modelos de equilibrio de adsorción en un sistema líquido, hacen referencia a la relación entre la cantidad adsorbida y la concentración de la fase líquida, a una temperatura determinada. Dentro del proceso de adsorción de un soluto (contaminante) que se encuentra contenido en un líquido (agua), su concentración dentro de esta fase se expresa en unidades de masa por unidades de volumen (ppm.L^{-1}), (mg.L^{-1}), o en unidades molares por unidades de volumen (mmol.L^{-1}), por otro lado la concentración del soluto en el sólido se interpreta como, masa adsorbida de soluto por unidad de masa de adsorbente, ($\text{mg de contaminante/g de biomasa}$) (Penedo, Cutiño, Vendrell, & Salas, 2015). Entre los modelos de adsorción más utilizados se encuentra el Modelo de Langmuir, Modelo de Freundlich, Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R), Modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET), Modelo de Guggenheim-Anderson-Boer (GAB), Modelo de Redlich-Peterson, Modelo de Sips (Langmuir-Freundlich), Modelo de Toth y el Modelo doble de Langmuir (Álvarez Torrellas, 2014).

1.12.1 Isoterma de Langmuir

El modelo o isoterma de adsorción de Langmuir fue desarrollada originalmente para representar el proceso de adsorción con carbón activado en las fases de gas-sólido, sin embargo, ha sido ampliamente empleado en estudios de adsorción de solutos en fase líquida. El principio que describe la isoterma de Langmuir son las fuerzas físicas, las mismas que tienen lugar cuando ocurre la atracción entre las moléculas y la superficie del adsorbente, asumiendo varios hechos, el primero que la adsorción tiene lugar en una monocapa, segundo, que el proceso de adsorción se da en sitios activos idénticos de la superficie del adsorbente y con energías uniformes de adsorción y por último describe, que una vez que un soluto ocupa un lugar en la superficie del adsorbente no existe otra adsorción en dicho lugar (Castellar, Angulo, Zambrano, & Charris, 2013), es decir que las moléculas que se adsorben lo hacen en sitios bien definidos y separados unos de otros a una distancia suficiente como para

no permitir que se produzca una interacción entre las moléculas adsorbidas en sitios adyacentes (Álvarez Torrellas, 2014).

1.12.2 Isoterma de Freundlich

La isoterma de adsorción o modelo de adsorción de Freundlich, lleva el nombre de su creador, quien en 1906 desarrolló un estudio sobre la adsorción de un soluto en carbón activado, encontrando una relación de tipo exponencial entre la cantidad de soluto adsorbido y la concentración en equilibrio, este modelo asume que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea y que los sitios de adsorción tienen distintas afinidades, ocupándose en primer lugar las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto (Castellar, Angulo, Zambrano, & Charris, 2013). Este modelo describe procesos de adsorción en multicapa (Álvarez Torrellas, 2014).

1.12.3 Isoterma de Dubinin Radushkevich

Este modelo representa un proceso de adsorción de materiales de estructura microporosa homogénea, también expresa un mecanismo de adsorción con una distribución de energía gaussiana en una superficie heterogénea, este modelo es independiente de la temperatura y se adapta bien a procesos de adsorción con alto contenido de solutos y que trabajen dentro de un rango intermedio de concentraciones (Olalekan, Olatunya, & Dada, 2012).

1.13 Validación del Método Analítico

En la norma ISO 9000:2005, la validación de un método analítico se define como: “Confirmación, a través del examen y el aporte de evidencias objetivas, de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto”.

Los parámetros más comunes a evaluar durante la validación de un método analítico son los siguientes:

- Límite de Detección
- Límite de Cuantificación
- Rango de Trabajo y Linealidad
- Veracidad o Exactitud

1.13.1 Límite de Detección

El límite de detección (LD) o concentración neta mínima detectable, se obtiene mediante mediciones a niveles bajos de concentración del analito, su importancia radica en que los resultados que arroja son aquellos que marcan el valor mínimo de

concentración que puede detectarse confiablemente por el método (Eurachem Method Validation Working Group, 2014).

1.13.2 Límite de Cuantificación

El límite de cuantificación (LQ), también llamado Límite de Determinación, hace referencia a la concentración más baja de la muestra analizada, que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión, repetibilidad y veracidad (Eurachem Method Validation Working Group, 2014).

1.13.3 Rango de Trabajo y Linealidad

El rango de trabajo y la linealidad se definen como el intervalo lineal de concentraciones del analito, dentro del cual los resultados obtenidos por el método empleado son proporcionales a la concentración del analito (Eurachem Method Validation Working Group, 2014).

1.13.4 Curva de Calibración Final

La curva de calibración final es aquella representación gráfica de la señal de medición, como una función de la cantidad de analito, esta curva servirá para realizar las mediciones de las pruebas de adsorbancia de paracetamol con ambas biomásas, es por ello que su exactitud cumple un rol de gran importancia al momento de desarrollar las pruebas en UV Visible.

1.13.5 Exactitud y Veracidad del Método Analítico

La exactitud de un método analítico hace referencia a la cercanía de un resultado a su valor verdadero, por lo general ésta se evalúa mediante dos componentes, la veracidad y la precisión.

La veracidad indica que tan cercana se encuentra la media de un conjunto de resultados con respecto al valor real y la precisión se expresa mediante la desviación estándar la cual indica que tan cercanos están unos resultados con respecto a otros (Eurachem Method Validation Working Group, 2014).

1.13.5.1 Repetibilidad

El parámetro de repetibilidad define la proximidad de concordancia que tienen los resultados de mediciones sucesivas del mismo analito, realizadas siempre bajo las mismas condiciones de medición (Eurachem Method Validation Working Group, 2014).

1.13.5.2 Confiabilidad

La confiabilidad es un aspecto de gran importancia para la veracidad del método, ya que esta hace referencia al porcentaje de confianza que alcanzan los datos obtenidos, suponiendo de esta forma una aceptación de los resultados alcanzados (Eurachem Method Validation Working Group, 2014).

CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales, Reactivos y Equipos

Los procesos de preparación y caracterización de las biomásas de bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao fueron realizados, mediante la utilización de materiales, reactivos y equipos, enunciados en la Tabla 2 a continuación:

Tabla 2 Materiales, Reactivos y Equipos para los procesos de preparación y caracterización de las biomásas

Materiales	Reactivos	Equipos
Crisoles	Solución NaOH (0.1N)	Balanza Analítica (AND HM-200)
Embudos de Filtración	Solución HCl (0.1N)	pH metro (Hanna Instruments HI 2221)
Papeles Filtro	Agua Destilada	Shaker-Tanque Agitado (Thermo Scientific MAXQ 4000)
Picnómetro		Espectrómetro infrarrojo Thermo Scientific Nicolet iS5,
Probetas		Estufa 20AF Lab Oven (Quincy Lab Inc.)
Vasos de Precipitación		
Matraces Erlenmeyer		
Buretas		
Pinzas mariposa		
Soporte Universal		

2.2 Métodos

2.2.1 Preparación de las Biomásas.

El bagazo de caña de azúcar fue recolectado de las plantaciones del cantón Paute provincia del Azuay, mientras que la cáscara de cacao fue proporcionada por productores de la provincia de El Oro. Tras la recolección, las muestras fueron lavadas para garantizar la eliminación de partículas sólidas que no formen parte de

los biosorbentes, el lavado se realizó con agua destilada por 5 veces, después las biomásas fueron secadas al sol y al aire ambiente por 24 horas y luego en la estufa a 60°C, durante un período de 24 horas, hasta obtener un peso constante.

Las muestras secas fueron trituradas mediante un molino de martillo, permitiéndonos disminuir el tamaño de las biomásas, las mismas, se tamizaron mediante el tamiz de marca Newark, obteniendo partículas de 3 diferentes diámetros, el primero con un valor > 0.0331 pulgadas (retenidas en malla 20), el segundo diámetro está comprendido entre valores de < 0.0331 y > 0.0165 pulgadas (retenidas en malla 40) y por último el diámetro de partícula más pequeña es < 0.0165 pulgadas (pasan malla 40). Finalmente las biomásas fueron almacenadas en bolsas herméticas como se muestra en la Figura 2.



Figura 2 Muestras de Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao

Fuente: Autora

2.2.2 Caracterización de las Biomásas

La caracterización de las biomásas y los estudios de adsorción fueron realizados con el tamaño de partícula de < 0.0165 in, tanto para el bagazo de caña de azúcar como para la cáscara de cacao.

2.2.2.1 Densidad Real

Para la obtención de la densidad real del bagazo de caña de azúcar y de la cáscara de cacao (Figura 3), se empleó el método del picnómetro. La densidad real fue calculada por la siguiente ecuación:

$$\rho_{Real} = \frac{Mo * \rho_{Líquido}}{Po + Mo - Pm} \quad (1)$$

Donde:

Mo = Masa de la muestra seca (g)

Po = Masa del picnómetro + líquido (agua) (g)

Pm = Masa del picnómetro + líquido + muestra (g)

$\rho_{Líquido}$ = Densidad del agua ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

Procedimiento:

1. Pesar 0.25 g de muestra de bagazo de caña de azúcar y 0.5 g de cáscara de cacao (diámetro < 0.0165 pulgadas) en la balanza analítica.
2. Pesar el picnómetro vacío.
3. Pesar el picnómetro con la muestra.
4. Llenar con agua destilada el picnómetro, hasta alcanzar el nivel de enrase del mismo, tapar el picnómetro.
5. Pesar el picnómetro + muestra + agua destilada.
6. Pesar el picnómetro lleno de agua destilada.
7. Calcular la densidad real del bagazo de caña de azúcar y de la cáscara de cacao.



Figura 3 Método del Picnómetro para la obtención de la Densidad Real de la Cáscara de Cacao

Fuente: Autora

2.2.2.2 Densidad Aparente

Se utilizó el método de la probeta (Figura 4), el mismo que consiste en dejar caer suavemente cantidades fijas de la muestra, en probetas graduadas para poder determinar el volumen que estas ocupan (Roca, Glauco, Olivares, & Barbosa, 2006), el método viene determinado mediante la siguiente ecuación:

$$\rho_{Aparente} = \frac{\text{masa de la materia}}{\text{volumen de materia} + \text{volumen de aire en huecos}} \quad (2)$$

Procedimiento:

1. Pesar 1, 2, 4 y 8 g de bagazo de caña de azúcar y 2, 4, 8 y 15 g de cáscara de cacao de diámetro < 0.0165 pulgadas.
2. Colocar cada muestra en probetas de 10, 25, 50 y 100 mL, según corresponda.
3. Nivelar la muestra en la probeta.
4. Medir el volumen que ocupa cada una de las muestras.

5. Calcular las densidades y obtener un promedio.



Figura 4 Método de la Probeta para la obtención de la Densidad Aparente del Bagazo de Caña de Azúcar

Fuente: Autora

2.2.2.3 Porosidad

La porosidad (e), de la cáscara de cacao y del bagazo de caña de azúcar se determinó a partir de la relación con sus respectivas densidades, mediante la siguiente ecuación:

$$e = \frac{\rho_{Real} - \rho_{Aparente}}{\rho_{Real}} \quad (3)$$

2.2.2.4 Determinación del Punto de Carga Cero

Para determinar el punto de carga cero de cada biosorbente, se empleó el método de la deriva del pH, el que consiste en evaluar un intervalo de pH comprendido entre valores de 3 y 11, en donde se grafica el pH inicial vs. pH final, de todas las muestras, por último, se traza una recta que permitirá determinar el punto donde se corta la curva, este valor es el pH del punto de carga cero (Amaringo Villa, 2013).

Procedimiento:

1. Pesar 0.5 g de muestra (bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao).
2. Mezclar cada una de las muestras con 50 mL de agua destilada.
3. Ajustar el pH a valores de 2, 4, 6, 8 y 10.
4. Agitar constantemente a 150 rpm las 6 muestras, mediante el uso del equipo de tanque agitado, por un período de 24 horas.
5. Filtrar todas las muestras.
6. Medir el pH final de las muestras.

2.2.2.5 Determinación de los Sitios Ácidos y Básicos

La determinación de los sitios ácidos y básicos de las biomásas se realizó mediante el método de Boehm (Figura 5), los ensayos se realizaron por duplicado y a partir de

la titulación se emplean las siguientes fórmulas (Goertzen, Thériault, Oickle, Tarasuk, & Andreas, 2010):

Sitios Básicos:

$$n_{CSF} = [B]V_B - [NaOH]V_{NaOH} \frac{V_B}{V_a} \quad (4)$$

Donde:

n_{CSF} = Sitios básicos de la superficie de la muestra (mequiv-g⁻¹)

[B] = Concentración de la solución a titular (N)

V_B = Volumen total de la solución (mL)

[NaOH] = Concentración de la base o agente titulante (N)

V_{NaOH} = Volumen de la base o agente titulante (mL)

V_a = Volumen de la alícuota tomada para la titulación (mL)

Sitios Ácidos:

$$n_{CSF} = [B]V_B - [HCl]V_{HCl} \frac{V_B}{V_a} \quad (5)$$

Donde:

n_{CSF} = Sitios ácidos de la superficie de la muestra (mequiv-g⁻¹)

[B] = Concentración de la solución a titular (N)

V_B = Volumen total de la solución (mL)

[HCl] = Concentración del ácido o agente titulante (N)

V_{HCl} = Volumen del ácido o agente titulante (mL)

V_a = Volumen de la alícuota tomada para la titulación (mL)

Procedimiento:

1. Pesar 1 g de muestra. Se realizarán 3 pruebas ácidas y 3 pruebas básicas, siendo 6 muestras para cada biomasa.
2. Añadir 50 mL de la solución ácida de HCl (0.1N) o 50 mL de la solución básica NaOH (0.1N).
3. Reposar las muestras por un período de 5 días.
4. Agitar las muestras 2 o 3 veces por día de forma manual.
5. Filtrar las muestras al final de los 5 días de reposo.
6. Medir el pH inicial de las muestras filtradas.
7. Tomar una alícuota de 10 mL de cada una de las soluciones filtradas.

8. Titular las alícuotas de las muestras de HCl (0.1N) con la solución básica NaOH (0.1N).
9. Titular las alícuotas de las muestras de NaOH (0.1N) con la solución ácida HCl (0.1N).
10. Medir el pH final de las muestras, tituladas con un volumen máximo de 10 mL de solución ácida y básica.

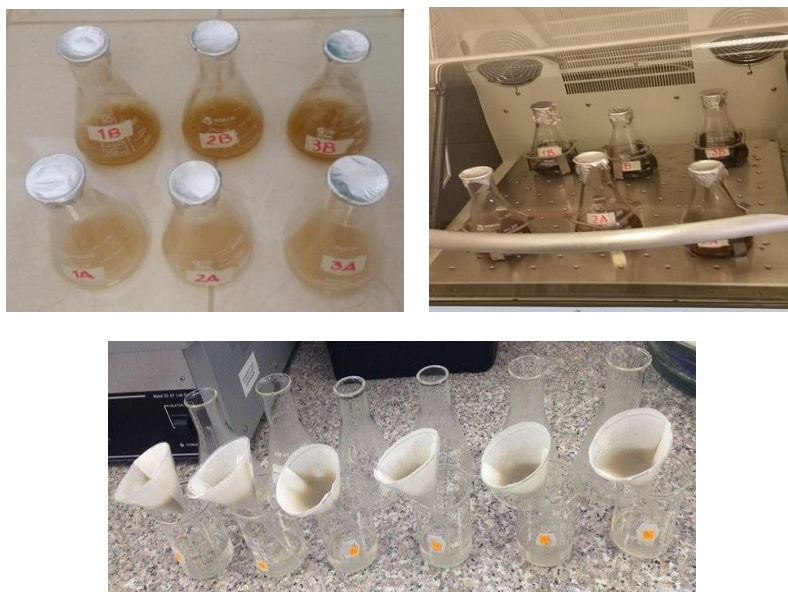


Figura 5 Método de Boehm para la obtención de los Sitios Ácidos y Básicos del Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao

Fuente: Autora

2.2.2.6 Método de Espectroscopía IR

Los grupos funcionales presentes en el bagazo de caña de azúcar y la cáscara de cacao antes y después del proceso de adsorción, fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja mediante un equipo Thermo Scientific Nicolet iS5, espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), el cual consta de una celda de ZnSe, en donde se coloca una pequeña cantidad de muestra y a través de la cual se hace pasar luz infrarroja en longitudes de onda comprendidas entre los 4000 cm^{-1} hasta 400 cm^{-1} .

Una vez obtenidos los espectros de cada adsorbente, se determinaron los grupos funcionales correspondientes a una longitud de onda determinada de cada biomasa y del fármaco.

2.2.3 Método Analítico para la determinación del Espectro del Paracetamol

2.2.3.1 Preparación de las Soluciones

Las soluciones de paracetamol fueron preparadas a partir del medicamento grado analítico SIGMA-ALDRICH, especificando las siguientes características:

Fórmula molecular: $C_8H_9NO_2$

Peso Molecular (MW): $151.16 \text{ g.mol}^{-1}$

pKa: 9.8

Las soluciones de las diferentes concentraciones utilizadas se prepararon a partir de una solución madre de 100 mg.L^{-1} disuelta en solución de metanol agua al 1% v/v. Los valores de pH fueron ajustados con soluciones de NaOH y HCl (0.5N).

2.2.3.2 Pruebas de Sensibilidad o Barrido

La técnica utilizada para la determinación del espectro del paracetamol, fue realizada mediante espectrofotometría UV con el equipo espectrofotómetro UV/Vis (Figura 6), estas pruebas de sensibilidad o barrido determinarán la longitud de onda a la que se identifica el medicamento, dichas pruebas fueron realizadas con soluciones de paracetamol a concentraciones conocidas de 60, 50, 40, 30, 20 y 10 mg.L^{-1} y valores de pH establecidos de 4, 6 y 9, las soluciones fueron medidas en celdas de cuarzo de 10mm, mediante el espectro Genesys 10S marca Thermo Scientific.



Figura 6 Espectrofotómetro UV/Vis Genesys 10S UV/Vis

Fuente: Autora

2.2.4 Validación del Método Analítico

2.2.4.1 Límite de Detección

El límite de detección LD, se determina mediante el procedimiento indicado por (Eurachem Method Validation Working Group, 2014), para lo cual se realizaron 10 mediciones de una concentración de 5 mg.L^{-1} de paracetamol, ya que esta fue la

mínima concentración determinada por el espectrofotómetro UV/Vis. Mediante las 10 mediciones se determinó la desviación estándar y el LD se calculó por:

$$LD = 3 \sigma \quad (6)$$

2.2.4.2 Límite de Cuantificación

Igualmente el límite de cuantificación se obtuvo mediante la metodología descrita por (Eurachem Method Validation Working Group, 2014), calculando la desviación estándar de las 10 mediciones de la solución de 5mg.L^{-1} con la ecuación:

$$LQ = 10\sigma \quad (7)$$

2.2.4.3 Rango de Trabajo y Linealidad

Para obtener el rango de trabajo y verificar la linealidad de la curva de calibración, se prepararon soluciones de 80, 60, 40, 20, 10, 5, 1, 0.5, 0.25 mg.L^{-1} , a partir de una solución madre de 100 mg.L^{-1} , con la finalidad de construir una curva de calibración en UV Visible de al menos 10 puntos a diferentes concentraciones. La curva será valorada mediante el coeficiente de correlación y la verificación visual la linealidad.

2.2.4.4 Rango de trabajo, Curva de Calibración

La construcción de la curva de calibración se realizó tomando como extremo inferior el límite de cuantificación y como límite superior el valor de la concentración a la cual se observan anomalías en la sensibilidad analítica.

2.2.4.5 Exactitud y Veracidad del Método Analítico (Validación de la Curva de Calibración)

2.2.4.5.1 Repetibilidad

Para validar la repetibilidad de los datos obtenidos por el equipo, se realizaron 20 mediciones en UV/Vis de la concentración de 50 mg.L^{-1} , con el fin de determinar la desviación estándar de las mediciones.

2.2.4.5.2 Confiabilidad

Para determinar la confiabilidad del método analítico utilizado, se calculó el *t Crítico* de la concentración de 50 mg.L^{-1} , estableciendo un riesgo del 5% o un nivel de confianza del 95% cuyo valor para 20 mediciones (grados de libertad) es de 2.085 (Veracierta, 2009). El valor de *t Calculado* para la concentración de 50 mg.L^{-1} se determina mediante la siguiente fórmula:

$$t_{calc} = \frac{\bar{X} - X_i}{\sigma / \sqrt{n}} \quad (8)$$

Donde:

\bar{X} = Promedio de las concentraciones (mg.L^{-1})

X_i = Concentración inicial (mg.L^{-1})

σ = Desviación estándar

n = Número de mediciones o pruebas

Si los resultados muestran un $t_{calculado} < t_{crítico}$, entonces la confiabilidad de los resultados es del 95%.

2.2.5 Experimentos de Adsorción

2.2.5.1 Dosificación de Biomasa

Las pruebas de influencia de dosificación de biomasa se realizaron para ambos biosorbentes, bajo las mismas condiciones:

Diferentes cantidades de biomasa 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 g de cada uno de las biosorbentes, correspondientes a concentraciones de 5, 10, 15, 20, 25, 30 g.L^{-1} respectivamente, fueron puestas en contacto con 20 mL de una solución de paracetamol de 50 mg.L^{-1} a pH 6.48, estas fueron agitadas a 150 rpm en un Shaker a una temperatura de 25°C durante 1 hora. Finalmente las mezclas fueron filtradas y la concentración residual del paracetamol en la disolución líquida fue determinada por UV/Vis, con la curva de calibración preparada y validada. Todas las pruebas se corrieron contra blancos de metanol agua 1% v/v con biomasa en las mismas condiciones. El porcentaje de remoción y la capacidad de adsorción fueron determinados por las siguientes ecuaciones:

$$\% = \frac{C_e - C_o}{C_e} * 100 \quad (9)$$

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} * V \quad (10)$$

Donde:

q_e = Cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbente (mg.g^{-1})

C_o = Concentración inicial del adsorbato (mg.L^{-1})

C_e = Concentración del adsorbato en el tiempo t (mg.L^{-1})

m = Masa del adsorbente (g)

V = Volumen de la disolución (L)

2.2.5.2 pH

Las pruebas de influencia del pH en la remoción de paracetamol, se realizaron con la cantidad de biomasa que obtuvo el mejor porcentaje de remoción del fármaco. Para ello se utilizó 25 g.L⁻¹ y 15 g.L⁻¹ de biomasa de bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao respectivamente, las que fueron añadidos a 20 mL de solución de paracetamol a 50 mg.L⁻¹, a valores de pH de 2, 4, 6, 9 y 11 durante 60 min a una temperatura de 25°C, con agitación de 150 rpm. En las mezclas filtradas fue determinada la cantidad de paracetamol residual mediante el UV/Vis. El porcentaje de remoción y la capacidad de adsorción fueron determinados por las ec. (9) y (10) respectivamente.

2.2.5.3 Tiempos de Contacto

Los tiempos de contacto fueron realizados a partir de la dosificación de biomasa y de la influencia del pH, en donde se prepararon soluciones del fármaco a una concentración de 50 mg.L⁻¹, y se mezclaron las biomásas con 20 mL de solución y 20 mL de blanco. Las soluciones fueron agitadas durante periodos de 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 60 y 120 min a una temperatura constante de 25°C. Las muestras se filtraron y se midieron las concentraciones y adsorbancias de cada solución frente a su respectivo blanco, por último el porcentaje de remoción y la capacidad de adsorción fueron determinados por las ec. (9) y (10) respectivamente.

2.2.5.4 Temperatura y Concentración

Para las pruebas de influencia de concentración inicial de paracetamol se prepararon soluciones de 10, 20, 30, 40, 50 y 60 mg.L⁻¹, y se sometieron a temperaturas de 20, 30 y 40°C, se mezclaron las biomásas con las soluciones y con su blanco y estas fueron agitadas a 150 rpm por un período de 60 min, después las muestras se filtraron y se midieron las concentraciones y adsorbancias de cada solución frente a su único blanco. Para finalizar se calculó el porcentaje de remoción y la capacidad de adsorción mediante las ec. (9) y (10) respectivamente.

2.2.6 Estudio Cinético

2.2.6.1 Modelo de Pseudo Primer Orden (Ecuación de Lagergren)

El modelo cinético de pseudo primer orden está dado por la siguiente ecuación (Kotrba, Mackova, & Macek, 2011):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (11)$$

Donde:

k_1 = Constante de velocidad de adsorción de Lagergren (min^{-1})

q_e = Cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio (mg.g^{-1})

q_t = Cantidad de soluto adsorbido en un tiempo t (mg.g^{-1})

Integrando la ecuación de pseudo primer orden con respecto a las condiciones de $q=0$ a $t=0$ y $q=q_e$ a $t=t$, se obtiene:

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 * t)) \quad (12)$$

La misma que puede ser expresada de forma lineal como:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (13)$$

En donde q_e y k_1 son parámetros que pueden ser determinados por regresión lineal, graficando t versus $\ln(q_e - q_t)$, donde k_1 corresponderá a la pendiente (Kotrba, Mackova, & Macek, 2011).

2.2.6.2 Modelo de Pseudo Segundo Orden

El modelo cinético de pseudo segundo orden está dado por la ecuación (Murillo, Giraldo, & Moreno, 2011):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (14)$$

Donde:

K_2 = Constante de velocidad de adsorción de pseudo segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

q_e = Cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio (mg.g^{-1})

q_t = Cantidad de soluto adsorbido en un tiempo t (mg.g^{-1})

Integrando la ecuación de pseudo segundo orden con respecto a las condiciones de $q=0$ a $t=0$ y $q=q_e$ a $t=t$, se obtiene:

$$q_t = q_e \left(1 - \frac{1}{1 + q_e k_2 t}\right) \quad (15)$$

La misma que puede ser expresada de forma lineal como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (16)$$

Con la gráfica lineal de t/qt versus t , se puede obtener $1/q_e$ a partir de la pendiente y $1/k_2q_e^2$ a partir del intercepto (Menéndez & Santamaría, 2016).

2.2.7 Estudio de Equilibrio

2.2.7.1 Isoterma de Adsorción de Langmuir

La isoterma de Langmuir se puede representar mediante la siguiente fórmula:

$$q_e = \frac{q_{max} * k_L * C_e}{1 + k_L * C_e} \quad (17)$$

Donde:

q_e = Cantidad de soluto removido por unidad de masa de adsorbente (mg.g^{-1})

q_{max} = Capacidad máxima de adsorción de la fase sólida en monocapa (mg.g^{-1})

¹⁾

k_L = Constante de energía relacionada con el calor de adsorción (L.mg^{-1})

C_e = Concentración final en equilibrio (mg.L^{-1})

La ecuación de Langmuir se puede escribir de forma lineal de la siguiente manera:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{k_L * q_{max}} \quad (18)$$

Para obtener los parámetros de la Isoterma de Langmuir se grafican C_e versus C_e/q_e y se tienen los valores de la pendiente y la ordenada al origen.

2.2.7.2 Isoterma de Adsorción de Freundlich

La isoterma de Freundlich se puede representar mediante la siguiente fórmula:

$$q_e = k_F * C_e^{1/n} \quad (19)$$

Donde:

q_e = Cantidad de soluto removido por unidad de masa de adsorbente (mg.g^{-1})

k_F = Constante de capacidad de adsorción (L.mg^{-1})

C_e = Concentración final en equilibrio (mg.L^{-1})

n = Constante relacionada con la afinidad entre el adsorbente y el soluto (adimensional)

La ecuación de Langmuir se puede escribir de forma lineal de la siguiente manera:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (20)$$

Representando gráficamente $1/C_e$ versus $1/q_e$, se obtienen los valores de la pendiente y la ordenada al origen, parámetros de la isoterma de Freundlich.

2.2.7.3 Isoterma de Adsorción de Dubinin Radushkevich (D-R)

La isoterma de D-R se puede representar mediante la siguiente fórmula (Olalekan, Olatunya, & Dada, 2012):

$$q_e = (q_s) \exp(-K_{ad} \varepsilon^2) \quad (21)$$

Donde:

q_e = Cantidad de adsorbato en el adsorbente en equilibrio (mg.g^{-1})

q_s = Capacidad teórica de adsorción de D-R (mg.g^{-1})

K_{ad} = Constante de adsorción relacionada con la energía libre media de sorción ($\text{mol}^2.\text{kJ}^{-2}$)

E = Energía libre media de sorción (kJ.mol^{-1})

ε = Potencial de polinia

Esta ecuación puede escribirse de forma lineal de la siguiente manera:

$$\ln(q_e) = \ln(q_s) - K_{ad} \varepsilon^2 \quad (22)$$

Para obtener los parámetros de la Isoterma de Dubinin-Radushkevich se grafican ε^2 versus $\ln(q_e)$ y se tienen los valores de la pendiente y la ordenada al origen.

Esta isoterma generalmente se aplica para poder distinguir la adsorción física de la adsorción química de los iones metálicos, con su energía libre media de sorción E , la misma que se calcula mediante la siguiente ecuación (Abdelnaeim, El Sherif, A. Attia, Fathy, & El-Shahat, 2016):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{ad}}} \quad (23)$$

Si el valor del parámetro E presenta valores inferiores a 8 kJ.mol^{-1} el proceso se considera como fisisorción, pero si la energía de adsorción, se encuentra en el intervalo de $8\text{-}16 \text{ kJ.mol}^{-1}$, se considera que el proceso es de carácter químico (Álvarez Torrellas, 2014).

Mientras tanto el potencial de polinia ε puede ser calculado mediante la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (24)$$

Donde:

R = Constante de gas ($8.314 \text{ E}^{-3} \text{ kJ.molK}^{-1}$)

T = Temperatura absoluta (K)

C_e = Concentración Final en equilibrio (mg.L^{-1})

CAPITULO III: ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de las Biomasas

3.1.1 Densidad Real

Los valores de la densidad real obtenidos para el bagazo de caña de azúcar y para la cáscara de cacao se muestran en la Tabla 3, en donde el resultado del bagazo de caña de azúcar es similar al obtenido por (López et al., 2015) de 1.11 g mL^{-1} .

Tabla 3 Resultados Estimados de Densidad Real, Densidad Aparente y Porosidad del Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao

Muestra	Densidad Real (g.mL^{-1})	Densidad Aparente (g.mL^{-1})	Porosidad
Bagazo de Caña de Azúcar	1.13	0.14	0.88
Cáscara de Cacao	1.40	0.32	0.77

3.1.2 Densidad Aparente

La densidad aparente de ambas biomasas, se muestran en la Tabla 3, los resultados para el bagazo de caña de azúcar son cercanos a los descritos por (Contreras et al.,

2008), (Vera et al., 2016) y (Acevedo et al., 2007) de 0.15 g.mL^{-1} , 0.150 g.mL^{-1} y 0.158 g.mL^{-1} , este último utilizó un bagazo sin tratamiento previo, coincidiendo con las características de la biomasa que se utilizó en este estudio. Los resultados del cacao se asemejan a los reportados por (Padrón-Gamboa et al., 2004) de 305 kg.m^{-3} o 0.31 g.mL^{-1} , utilizando cáscara de cacao molida y tamizada, proveniente del estado de Tabasco en México.

3.1.3 Porosidad

La Tabla 3 muestra los valores de la porosidad para los dos biosorbentes utilizados en el estudio.

La porosidad obtenida para el bagazo de caña de azúcar se aproxima a los mencionados por (Bermejo, 2016) y (Vera et al., 2016) los mismos que exponen valores de 0.876 y 0.8607 respectivamente. Los resultados demuestran que bagazo de caña de azúcar es más poroso y menos pesado que la cáscara de cacao, factores que deben tomarse en cuenta, ya que este puede marcar una diferencia en la eficacia del proceso de adsorción (López et al., 2015).

3.1.4 Punto de Carga Cero

Las Figuras 7 y 8 muestran los valores de pH para el punto de carga cero del bagazo de caña y de la cáscara de cacao respectivamente. Los resultados obtenidos demuestran un carácter ligeramente ácido para el bagazo de caña de azúcar con un punto de carga cero de 6.1, valor también reportado por (Vera et al., 2016), mientras que para el cacao se reporta un valor neutro de 7.2, similar al encontrado por (Bermejo, 2016). Según (Maity & Ray, 2017) y (Moubarik & Grimi, 2015), por debajo de estos valores su superficie estará cargada positivamente, mientras que a valores superiores estará cargada negativamente.

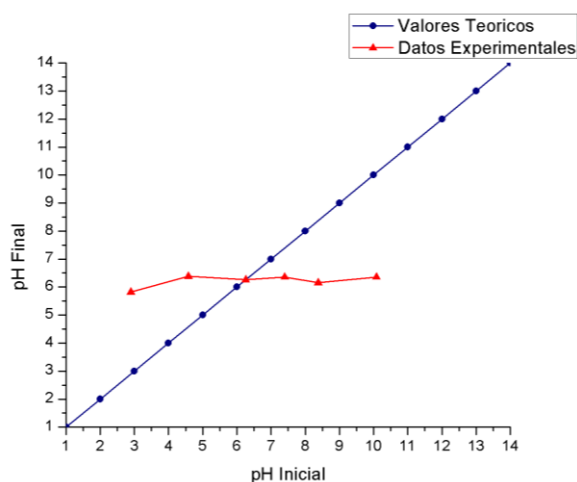


Figura 7 Punto de Carga Cero del Bagazo de Caña de Azúcar

Fuente: Autora

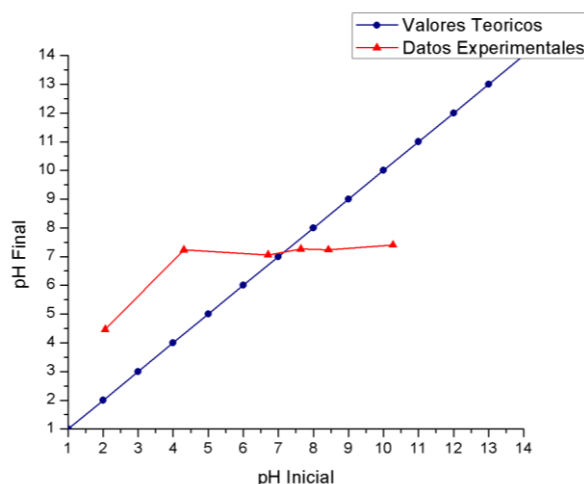


Figura 8 Punto de Carga Cero de la Cáscara de Cacao

Fuente: Autora

3.1.5 Sitios Ácidos y Básicos

Los sitios ácidos y básicos del bagazo de caña de azúcar (Tabla 4), evidencian una mayor cantidad de sitios ácidos, los mismos que se relacionan con lo propuesto por (Vera et al., 2016), quien afirma que predomina la concentración de sitios ácidos sobre la superficie del bagazo de caña de azúcar, mesocarpo de coco y mazorca de maíz, (Dopico et al., 2016) también afirma que la cantidad de grupos ácidos del bagazo de caña de azúcar es mayor a los grupos básicos por lo que la muestra tiene más afinidad para remover especies catiónicas.

Tabla 4 Obtención de los Sitios Ácidos y Básicos del Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao

Muestra	Sitios Ácidos						Sitios Básicos					
	B (N)	Vβ (mL)	HCl (N)	VHCl (mL)	Va (mL)	η _{csf} (mequiv-g. ⁻¹)	B (N)	Vβ (mL)	NaOH (N)	VNaOH (mL)	Va (mL)	η _{csf} (mequiv- g. ⁻¹)
Bagazo de Caña de Azúcar	0.1	50	0.1	4.60	10	2.70	0.1	50	0.1	7.45	10	1.28
Cáscara de Cacao	0.1	50	0.1	3.65	10	3.18	0.1	50	0.1	7.50	10	1.25

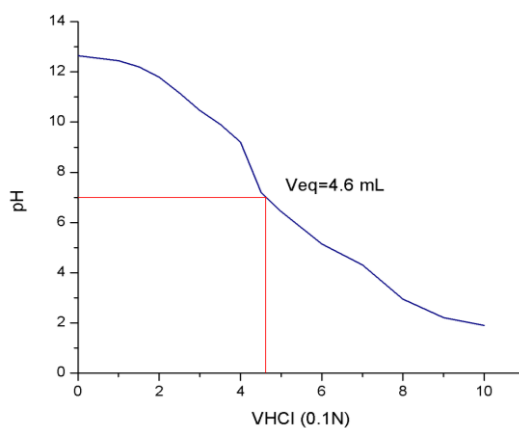


Figura 9 Sitios Ácidos del Bagazo de Caña de Azúcar

Fuente: Autora

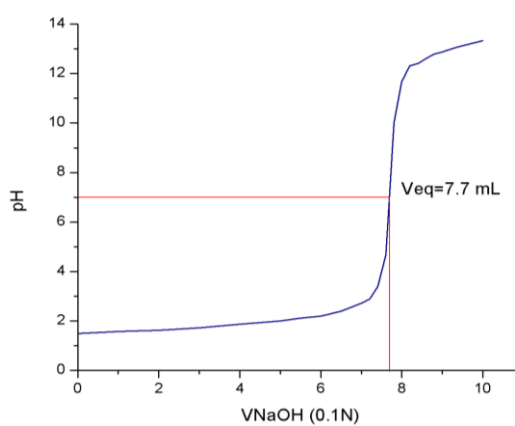


Figura 10 Sitios Básicos del Bagazo de Caña de Azúcar

Fuente: Autora

Los datos obtenidos para los sitios ácidos y básicos de la cáscara de cacao, están descritos también en la Tabla 4, al igual que en el bagazo de caña de azúcar llegan a predominar los sitios ácidos por encima de los básicos.

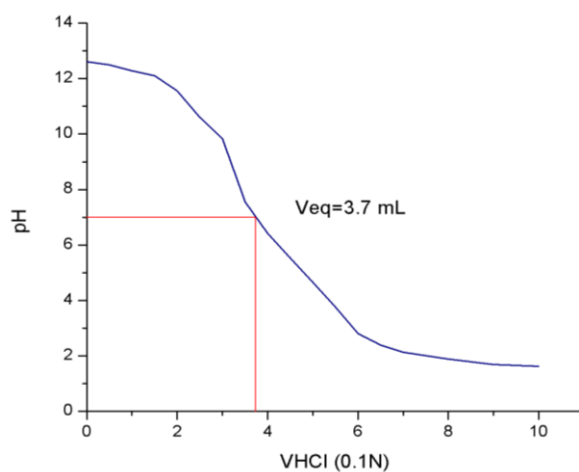


Figura 11 Sitios Ácidos de la Cáscara de Cacao

Fuente: Autora

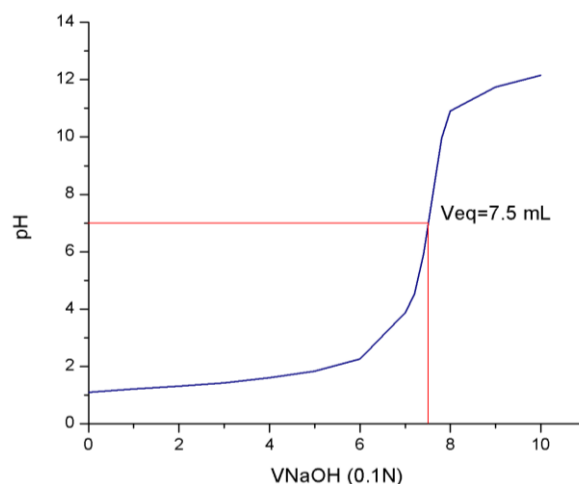


Figura 12 Sitios Básicos de la Cáscara de Cacao

Fuente: Autora

3.1.6 Espectroscopía IR

El método de espectroscopía infrarroja IR, nos permite identificar los grupos funcionales que están presentes en las biomásas en estudio.

El espectro FT-IR del bagazo de caña de azúcar puro se muestra en la Figura 13, en donde se distinguen picos en distintas longitudes de onda correspondientes a grupos funcionales específicos, el pico en 3334 cm^{-1} corresponde a vibraciones de estiramiento de grupos O-H, los que se relacionan con la presencia de celulosa, hemicelulosa y lignina, al igual que el valor de 1034 cm^{-1} el cual también se asocia a la estructura de la celulosa.

Por otro lado el valor de 2894 cm^{-1} pertenece al rango de $2770\text{--}3025\text{ cm}^{-1}$, haciendo referencia a vibraciones de grupos CH_2 y CH_3 , atribuibles al estiramiento de grupos C-H; también se pueden identificar grupos C=O del ácido carboxílico en el rango de 1700 a 1600 , además se detectan vibraciones en la $\lambda=1511\text{ cm}^{-1}$, las que concuerdan con adsorciones características de anillos aromáticos de la lignina dentro del rango de $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, datos que concuerdan con los descritos por (Bermello et al., 2008) y (Dopico et al., 2016).

En conclusión el bagazo de caña de azúcar presenta un gran número de bandas que permiten identificar la presencia de polímeros como la celulosa, hemicelulosa y lignina, los mismos que según (Suteu & Măluțan, 2012) y (Dopico et al., 2016) son los responsables de las interacciones de la biomasa con los adsorbatos.

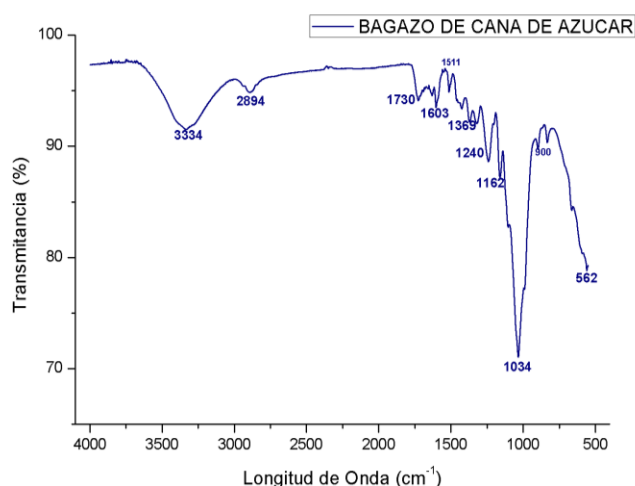


Figura 13 Espectro FT-IR de Bagazo de Caña de Azúcar Puro

Fuente: Autora

Como se muestra en la Figura 14, el espectro del bagazo con paracetamol se dibuja por debajo del espectro del bagazo de caña de azúcar puro, confirmando mediante la gráfica, un cambio significativo del espectro en todas sus longitudes de onda, cuando la biomasa entra en contacto con paracetamol, la aparición de picos en el rango de 3900 a 3600 cm^{-1} puede indicar que el grupo fenólico del paracetamol interactúa con los grupos $-\text{OH}$ de la biomasa, la presencia de nuevos picos en la zona de 1400 a 1600 cm^{-1} indican la presencia del anillo aromático del paracetamol que se encuentra unido al bagazo de caña de azúcar.

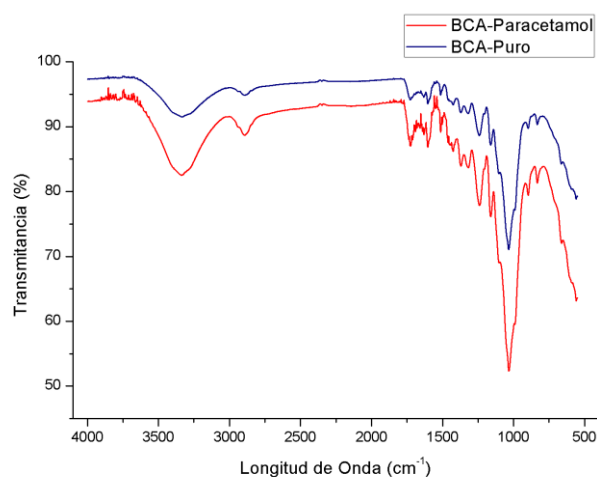


Figura 14 Espectro FT-IR de Bagazo de Caña de Azúcar Puro Vs Bagazo de Caña de Azúcar con Paracetamol

Fuente: Autora

En la Figura 15 se presenta el espectro FT-IR de la cáscara de cacao, en el que se pueden apreciar en general los mismos grupos funcionales presentes en el bagazo de caña de azúcar, con la diferencia que la cáscara de cacao muestra más densidad

de picos en el rango de 3900 a 2900 cm^{-1} , correspondientes a vibraciones por extensión o estiramiento de un átomo de hidrógeno y un átomo de oxígeno O-H, también corresponde a un estiramiento de alcoholes, fenoles en la pectina, celulosa, y lignina que se encuentran en la biomasa (Lara, Tejada, Villabona, Arrieta, & Granados, 2016).

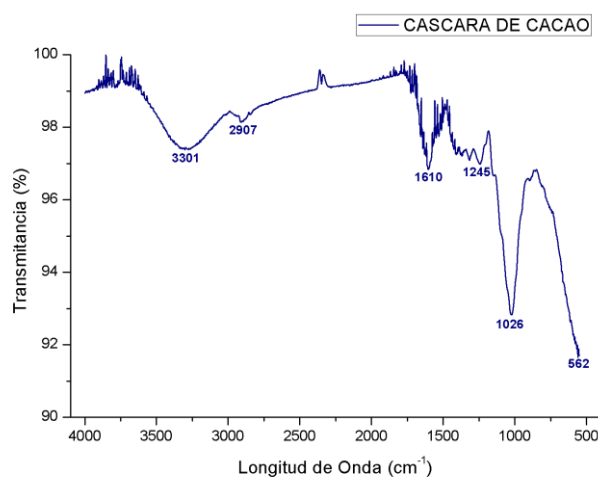


Figura 15 Espectro FT-IR de la Cáscara de Cacao Pura

Fuente: Autora

La Figura 16 correspondiente al espectro IR de la cáscara de cacao antes y después del proceso de adsorción del paracetamol, esta gráfica evidencia un cambio en los picos más significativos de longitud de onda de 3301, 2907, 1610, y 1026 cm^{-1} correspondientes a los enlaces de O-H, C-H, C=C, C-O respectivamente, éstos son los mismos enlaces presentes en el bagazo de caña de azúcar y según (Tejada, Villabona, & Jiménez, 2017) dichos enlaces favorecen al proceso de adsorción.

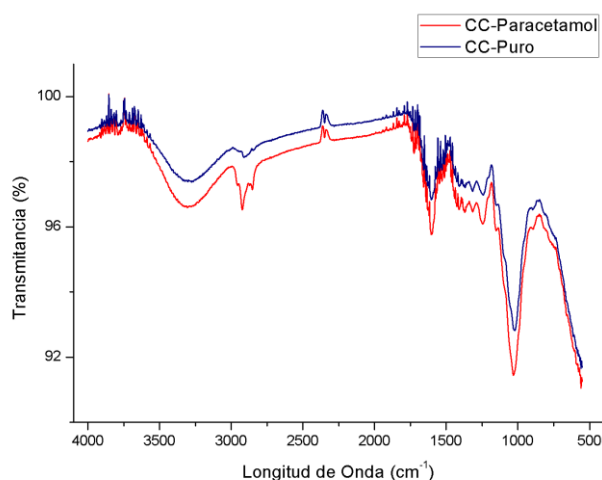


Figura 16 Espectro FT-IR de la Cáscara de Cacao Pura Vs Cáscara de Cacao con Paracetamol

Fuente: Autora

3.2 Método Analítico

3.2.1 Determinación de la Longitud de Onda del Paracetamol (Barrido)

Los datos de las pruebas de sensibilidad en el UV/Vis se muestran en la Tabla 5, en donde la longitud de onda a la cual el paracetamol muestra la mayor absorbancia es de $\lambda=243\text{nm}$, la misma que se mantiene constante a las variaciones de pH, estos resultados se asemejan a los mencionados por (Villaescusa, Fiol, Poch, Bianchi, & Bazzicalupi, 2011) y (Sirajuddin et al., 2007) quienes indican que la λ de absorción máxima de paracetamol en UV/Vis es de 243nm y que no tiene influencia del pH.

Tabla 5 Resultados de las Pruebas de Determinación de la Longitud de Onda del Paracetamol a distintos valores de pH

# de Medición	pH	λ	A
1	4.35	243	4.070
2	6.45	243	4.042
3	9.84	243	4.015

3.2.2 Límite de Detección y Cuantificación

Los valores obtenidos para el límite de detección (LD) y de cuantificación (LQ) se muestran en la Tabla 6, los mismos, fueron determinados mediante la repetición de las mediciones de una concentración de paracetamol de 5mg.L^{-1} .

Tabla 6 Límite de Detección y Límite de Cuantificación de la Concentración de 5mg.L^{-1}

Media	σ	LD	LQ
-------	----------	----	----

5.02 0.425 1.27 4.25

3.2.3 Rango de Trabajo y Linealidad

Las pruebas de rango de trabajo, sirven como referencia para establecer los límites máximos y mínimos dentro de los cuales se pueden obtener valores verídicos en las pruebas del analito; y la linealidad nos indica la habilidad que tiene el método para obtener resultados que sean proporcionales a la concentración de la muestra en estudio, estos dos parámetros nos permiten determinar el grado de calibración que se requiere para desarrollar las pruebas (Eurachem Method Validation Working Group, 2014).

La curva de calibración resultante se muestra en la Figura 17, claramente se aprecia una pérdida de linealidad en la parte superior de la curva a partir de la concentración de 60 mg.L⁻¹ al igual que en la parte inferior desde los 5 mg.L⁻¹ hacia abajo, además de un coeficiente de correlación bajo.

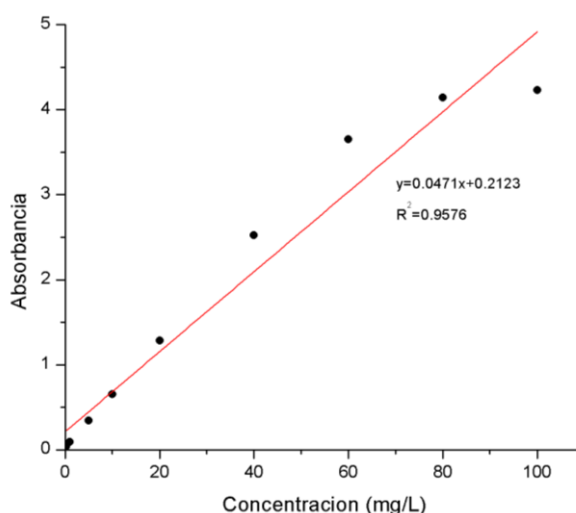


Figura 17 Curva Inicial de Paracetamol

Fuente: Autora

3.2.4 Curva de Calibración Final

En base a la curva inicial se construyó la curva final de calibración, tomando como límite inferior el valor 5 mg.L⁻¹, correspondiente al límite de cuantificación y como límite superior la concentración de 60 mg.L⁻¹, ya que a valores mayores la curva pierde linealidad. Los resultados (Figura 18) muestran un coeficiente de correlación R² de 0.9996 indicando una linealidad en el rango de concentraciones entre los 5 mg.L⁻¹ y 60 mg.L⁻¹, estos resultados se validan con los planteados por (Pérez &

Rojas, 2016) en donde se obtuvo un R^2 de 1 para la curva de calibración del acetaminofén.

Tabla 7 Concentraciones Finales de la Curva de Calibración de Paracetamol

Concentración mg.L ⁻¹	Absorbancia	λ
60	3.604	243
40	2.453	243
20	1.225	243
10	0.567	243
5	0.293	243

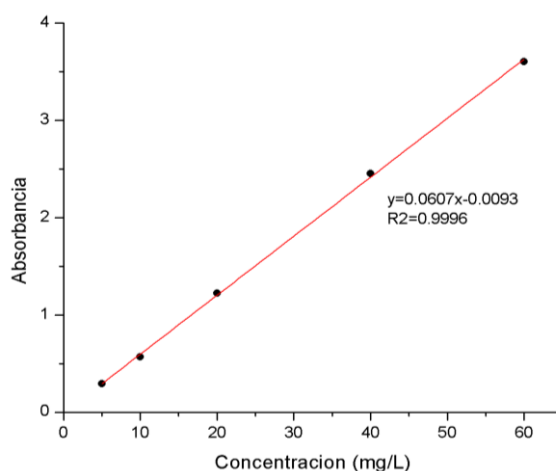


Figura 18 Curva de Calibración Final de Paracetamol

Fuente: Autora

3.2.5 Exactitud o Veracidad del Método Analítico (Validación de la Curva de Calibración)

3.2.5.1 Repetibilidad

La repetibilidad se realizó con la concentración de 50 mg.L⁻¹, los resultados se exponen en la Tabla 8 y verifican la proximidad de sus valores, ya que estos se encuentran entre 49.56 y 50.52 mg.L⁻¹, valor mínimo y máximo respectivamente.

Tabla 8 Mediciones en UV Visible de la Concentración 50 mg.L⁻¹ de Paracetamol, para la Validación del Método Analítico

# de Medición	Absorbancia	Concentración	Sesgo
1	3.004	49.68	0.32
2	2.999	49.60	0.40
3	3.002	49.65	0.35

4	0.011	49.79	0.21
5	2.997	49.56	0.44
6	3.029	50.09	0.09
7	3.009	49.76	0.24
8	3.009	49.76	0.24
9	3.017	49.89	0.11
10	3.020	49.94	0.06
11	3.026	50.04	0.04
12	3.026	50.04	0.04
13	3.036	50.21	0.21
14	3.031	50.12	0.12
15	3.048	50.40	0.40
16	3.042	50.31	0.31
17	3.044	50.34	0.34
18	3.054	50.50	0.50
19	3.051	50.45	0.45
20	3.055	50.52	0.52
MEDIA		50,033	
DESVIACIÓN ESTANDAR		0,316	

3.2.5.2 Confiabilidad

Los resultados de t calculado para la concentración de 50 mg.L^{-1} , se muestran en la Tabla 9, donde tiene un valor de 0.46 siendo menor al valor de t crítico de 2.085, por lo tanto los valores obtenidos dentro del estudio tendrán un 95% de confiabilidad.

Tabla 9 Resultados de Confiabilidad para la Exactitud y Veracidad del Método Analítico

\bar{X} (Promedio)	X_i	n	Σ	t Crítico	t Calculado
50.03	50	20	0.316	2.085	0.46

3.3 Estudio de los Factores en la Adsorción de Paracetamol

3.3.1 Dosificación de Biomasa en la Remoción de Paracetamol

En la Tabla 10 se muestran los datos de las concentraciones de ambas biomásas y sus porcentajes de remoción (%) y cantidad adsorbida q_e (mg.g^{-1}).

Tabla 10 Comparación de los Porcentajes de Remoción(%) y q_e (mg.g^{-1}) de la Dosificación de Biomásas del Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao

C Biomasa (g.L^{-1})	Bagazo de Caña de Azúcar		Cáscara de Cacao	
	% Remoción	q_e (mg.g^{-1})	% Remoción	q_e (mg.g^{-1})
5	4.50	0.462	6.73	0.630
10	10.78	0.553	48.28	2.261

15	27.79	0.950	87.60	2.735
20	49.47	1.269	95.73	2.242
25	71.61	1.469	98.58	1.847
30	84.68	1.447	93.65	1.462

La cantidad de biomasa necesaria para alcanzar un máximo porcentaje de remoción de paracetamol sobre bagazo de caña de azúcar se detalla en la Figura 19, donde se muestra que la cantidad de contaminante adsorbido (mg) por unidad de biomasa (g) aumenta conforme se incrementa la dosis del bagazo utilizado, el mismo comportamiento se describe para el porcentaje de remoción, al aumentar la dosis de biomasa sobre los 25 g.L⁻¹ el valor de la capacidad de adsorción permanece constante.

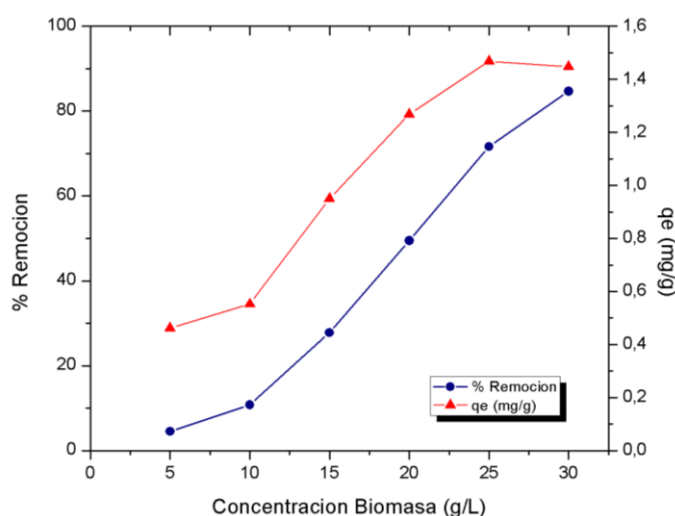


Figura 19 Influencia de la Dosificación de biomasa sobre la Capacidad de Absorción del Bagazo de Caña de Azúcar; Concentración de Solución: 51.28 mg.L⁻¹; Volumen de Solución: 20 mL; Tiempo de contacto: 60min; pH de solución: 6.5; Temperatura: 25°C

Fuente: Autora

El comportamiento de la cáscara de cacao se muestra en la Figura 20, el porcentaje de remoción aumenta con la cantidad de biomasa utilizada, hasta llegar a una concentración de 20 g.L⁻¹, después de la cual permanece casi constante; en cuanto a la capacidad de adsorción en mg.g⁻¹, esta aumenta hasta los 15 g.L⁻¹ de cáscara de cacao y luego disminuye, mostrando un saturación de los sitios activos de la biomasa. Por último se puede observar que la cáscara de cacao es más eficiente en la remoción de paracetamol ya que se obtienen valores de la capacidad de adsorción casi del doble de los que se obtiene con bagazo de caña de azúcar.

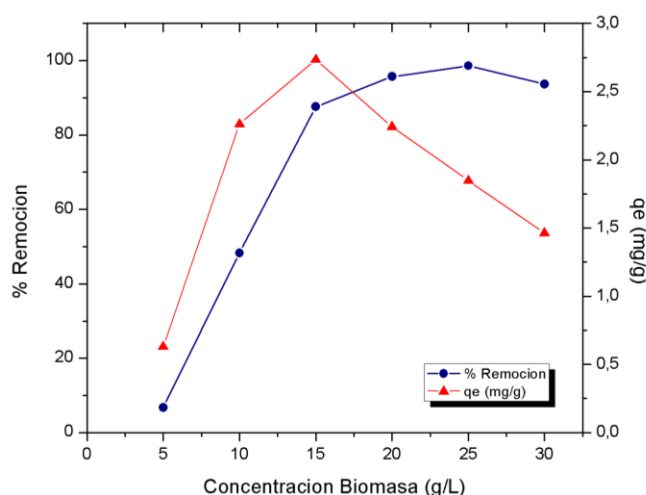


Figura 20 Influencia de la Dosificación de biomasa sobre la Capacidad de Absorción de la Cáscara de Cacao; Concentración de Solución: 52.47 mg.L⁻¹; Volumen de Solución: 20 mL; Tiempo de contacto: 60min; pH de solución: 6.48; Temperatura: 25°C

Fuente: Autora

Para las demás pruebas de adsorción se tomó la dosis de biomasa que demuestra una mayor capacidad de adsorción, para el bagazo de caña de azúcar fue de 25 g.L⁻¹, mientras que para la cáscara de cacao de 15 g.L⁻¹.

3.3.2 Influencia del pH en la Remoción de Paracetamol

En la Tabla 11 se muestran los datos de pH antes y después del proceso de adsorción con bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao, correspondientes a pH inicial y final respectivamente, como se puede observar los valores de pH final indican una tendencia de carácter ácido para el bagazo y ácido-neutro para la cáscara de cacao.

Tabla 11 Valores de pH Inicial y pH Final y condiciones del proceso de Adsorción de Paracetamol con Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao

Bagazo de Caña de Azúcar		Cáscara de Cacao	
pH Inicial	pH Final	pH Inicial	pH Final
2.46	2.77	2.50	6.32
4.14	4.24	4.15	6.73
6.48	4.28	6.48	7.12
9.2	4.46	9.30	7.13
11.05	7.07	11.31	6.92

En la Figura 21 se muestra la influencia del pH en el porcentaje de remoción en bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao, como se puede observar esta influencia no es significativa, resultados que concuerdan con lo expresado por (Villaescusa, Fiol, Poch, Bianchi, & Bazzicalupi, 2011), quienes tampoco encontraron variación en función del pH en el estudio de sorción de paracetamol con tallos de

uva, corteza de yohimbe y corteza de corcho, concluyendo en que la adsorción de paracetamol no depende del pH.

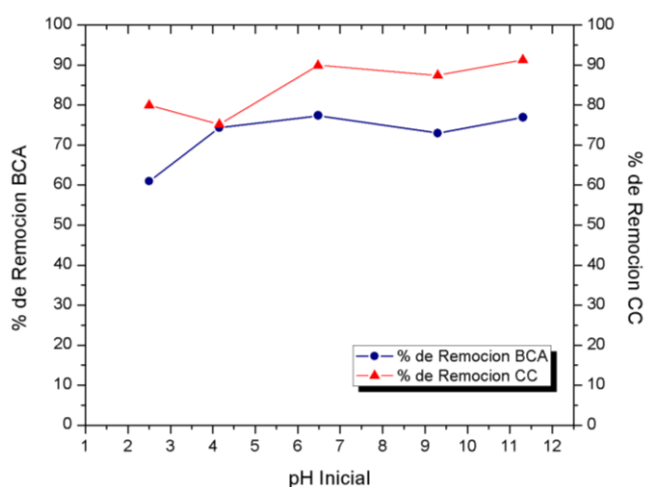


Figura 21 Influencia del pH sobre el Porcentaje de Remoción (%) de Paracetamol en Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao; Concentración de Solución: 51.61 mg.L⁻¹; Volumen de Solución: 20 mL; Tiempo de contacto: 60min; Temperatura: 25°C

Fuente: Autora

La adsorción con cáscara de cacao mostró un comportamiento similar al obtenido con bagazo de caña de azúcar, en la Figura 23 se observa que el mejor resultado se obtuvo a pH 11.31 y fue de 3.1 mg.g⁻¹, sin embargo este valor es cercano al obtenido a pH 6.48 de 3.07 mg.g⁻¹, concluyendo en que un valor de pH de 6 de la solución de paracetamol, es apropiado para el proceso de adsorción.

A valores de pH menores al de su punto de carga cero de 6.1 el bagazo de caña de azúcar se encuentra con carga positiva y valores mayores a 6.1, con carga negativa, lo cual permitiría una interacción electrostática, sin embargo, esto no sucede ya que el paracetamol a valores menores a 9.8 está mayoritariamente en forma neutra, como se puede apreciar en el diagrama de especiación que se muestra en la Figura 22 (Villaescusa, Fiol, Poch, Bianchi, & Bazzicalupi, 2011). Lo mismo sucede con la cáscara de cacao con su punto de carga cero de 7.2.

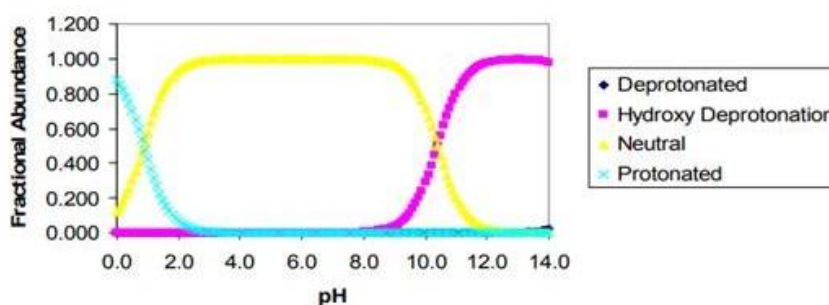


Figura 22 Diagrama de Especiación del Paracetamol

Fuente: Environmental Organic Chemistry, 2008

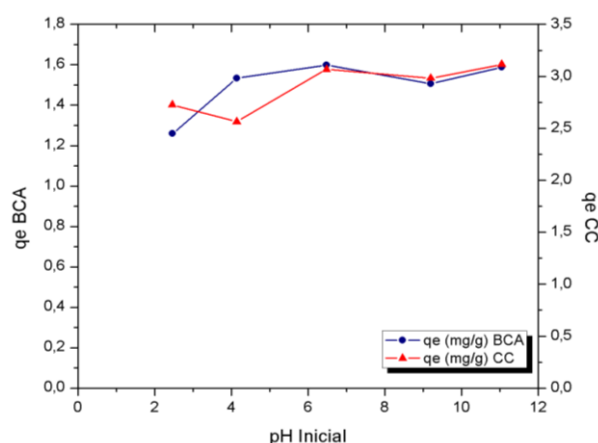


Figura 23 Influencia del pH sobre la Capacidad de Absorción de Paracetamol en Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao

Fuente: Autora

3.3.3 Influencia de los Tiempos de Contacto en la Remoción de Paracetamol

La influencia de los tiempos de contacto para la remoción de paracetamol sobre bagazo de caña de azúcar realizados con 25 g.L^{-1} de biomasa a 25°C , con un pH de 6.48, con una concentración de 50 mg.L^{-1} de paracetamol, se muestra en la Figura 24, aquí se puede observar que el equilibrio se alcanza en un tiempo de 60 min con un porcentaje de remoción del 70.17 %, mientras que a los 120 min el porcentaje de remoción es de 71.5 %, estos valores son cercanos entre sí evidenciando de esta forma que su diferencia es poco significativa por lo que 60 min es un período suficiente de tiempo para que el proceso alcance el equilibrio. Los resultados obtenidos en el estudio de los tiempos de contacto en la remoción de paracetamol, evidencian que el proceso de adsorción en los primeros minutos es relativamente rápido, ya que se alcanza un valor de remoción del 58.50 % a los 10 min, luego el proceso se vuelve más lento hasta alcanzar el equilibrio.

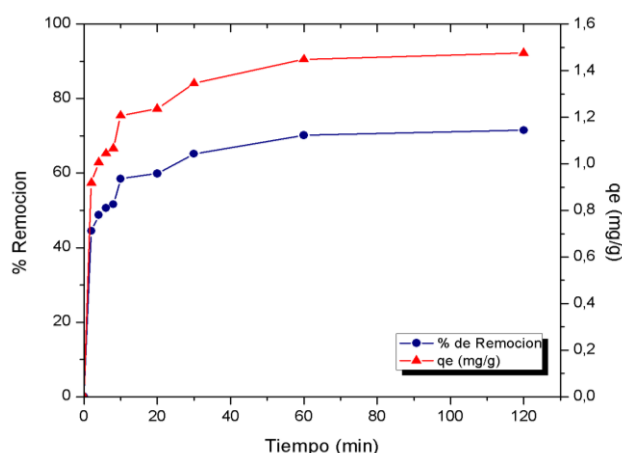


Figura 24 Influencia de los Tiempos de Contacto sobre la Capacidad de Absorción del Bagazo de Caña de Azúcar

Fuente: Autora

La Figura 25 muestra la gráfica de los tiempos de contacto vs los porcentajes de remoción y las cantidades de paracetamol adsorbidas q_e (mg.g^{-1}) usando cáscara de cacao, en donde se demuestra que el proceso también alcanza el equilibrio a los 60 min, con una adsorción del 92.41 %. Por último, se concluye en que ambas biomazas presentan una rápida adsorción inicial, lo cual puede atribuirse a la gran cantidad de sitios activos vacíos que tienen los adsorbentes en su superficie al inicio del proceso. Los datos obtenidos concuerdan con los descritos por (Rad, Haririan, & Divsar, 2015), quienes indican que más del 80 % de remoción de paracetamol usando nano zeolitas NaX, se produce dentro de los primeros 60 min.

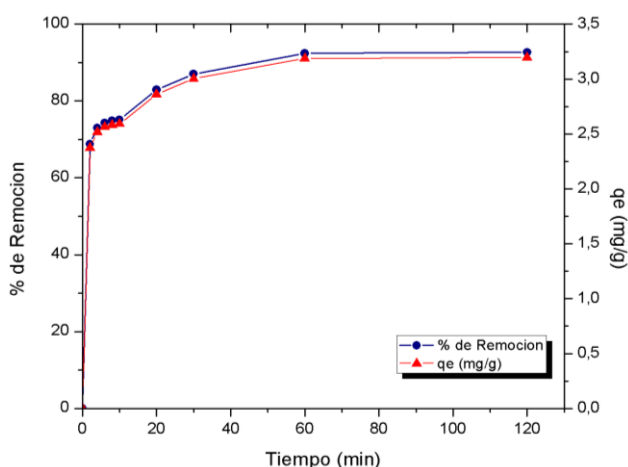


Figura 25 Influencia de los Tiempos de Contacto sobre la Capacidad de Absorción de la Cáscara de Cacao

Fuente: Autora

3.3.4 Influencia de la Concentración y Temperatura en la Remoción de Paracetamol

Con los valores óptimos de pH 6.48 y una dosificación de biomazas de 25 g.L^{-1} y 15 g.L^{-1} para el bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao respectivamente, con un tiempo de 60 min y una agitación de 150 rpm, se realizó el estudio de la influencia de temperatura y concentración, donde se probaron temperaturas de 25, 30 y 40°C , en un rango de concentraciones de 10 a 60 mg.L^{-1} de solución. Las Tablas 12 y 13 muestran los resultados del bagazo de caña y cáscara de cacao respectivamente.

Tabla 12 Resultados de las pruebas de Influencia de Temperatura a 20, 30 y 40°C , sobre la Capacidad de Adsorción del Bagazo de Caña de Azúcar

Temperatura	C Inicial (mg.L^{-1})	Ce Final (mg.L^{-1})	% Remoción	q_e (mg.g^{-1})
20°C	10.97	7.292	33.53	0.147
	20.96	12.67	39.55	0.332
	30.76	12.12	60.60	0.746
	40.12	16.21	59.61	0.957
	50.41	15.98	68.30	1.377
	60.91	17.48	71.30	1.737

30°C	10.97	7.292	33.53	0.147
	20.96	12.24	41.60	0.349
	30.76	12.95	57.90	0.712
	40.12	15.40	61.62	0.989
	50.41	15.37	69.51	1.402
	60.91	16.43	73.03	1.779
40°C	10.97	3.664	66.60	0.292
	20.96	7.341	64.98	0.545
	30.76	7.193	76.62	0.943
	40.12	8.742	78.21	1.255
	50.41	10.37	79.43	1.602
	60.91	10.84	82.20	2.003

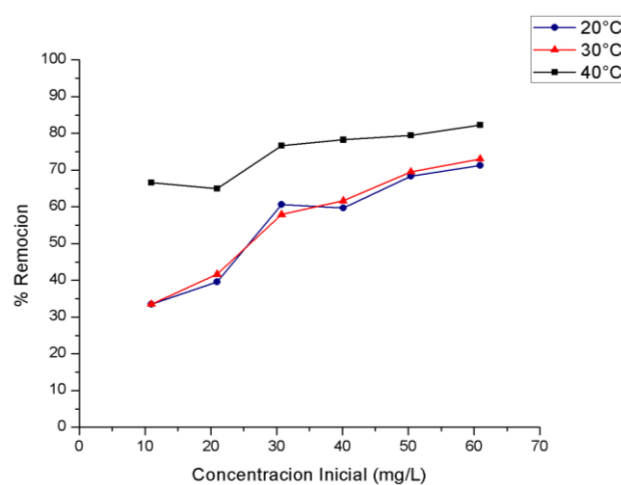


Figura 26 Porcentaje de Remoción (%) de Paracetamol a 20, 30 y 40°C con Bagazo de Caña de Azúcar

Fuente: Autora

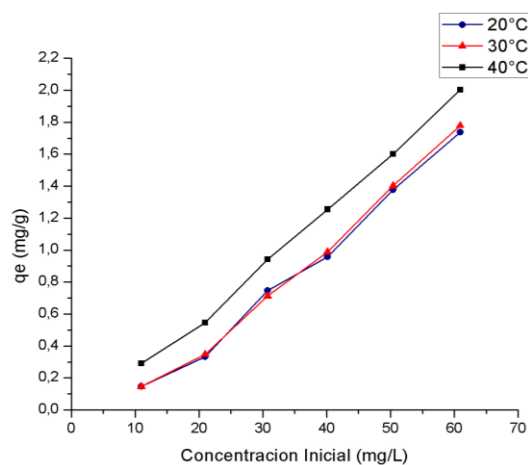


Figura 27 Capacidad de Adsorción (qe) de Paracetamol a 20, 30 y 40°C con Bagazo de Caña de Azúcar

Fuente: Autora

Tabla 13 Resultados de las pruebas de Influencia de Temperatura a 20, 30 y 40°C, sobre la Capacidad de Adsorción de la Cáscara de Cacao

Temperatura	C Inicial (mg.L ⁻¹)	C Final (mg.L ⁻¹)	% Remoción	q _e (mg.g ⁻¹)
20°C	10.08	7.539	25.21	0.169
	20.40	11.87	41.81	0.569
	30.30	15.70	48.18	0.973
	40.84	17.66	56.76	1.545
	50.73	19.20	62.15	2.102
	60.12	19.62	67.37	2.700
30°C	10.08	6.286	37.64	0.253
	20.40	8.858	56.58	0.769
	30.30	11.58	61.78	1.248
	40.84	12.01	70.59	1.922
	50.73	12.17	76.01	2.571
	60.12	12.22	79.67	3.193
40°C	10.08	1.257	87.53	0.588
	20.40	1.442	92.93	1.264
	30.30	1.627	94.63	1.912
	40.84	2.230	94.54	2.574
	50.73	2.288	95.49	3.229
	60.12	2.626	95.63	3.833

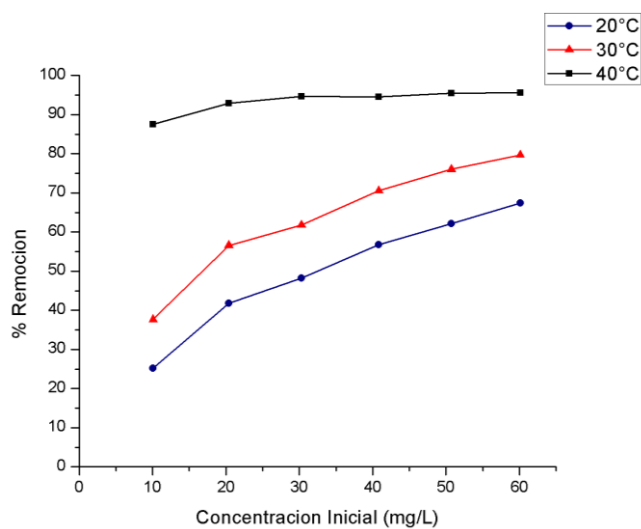


Figura 28 Porcentaje de Remoción (%) de Paracetamol a 20, 30 y 40°C con Cáscara de Cacao

Fuente: Autora

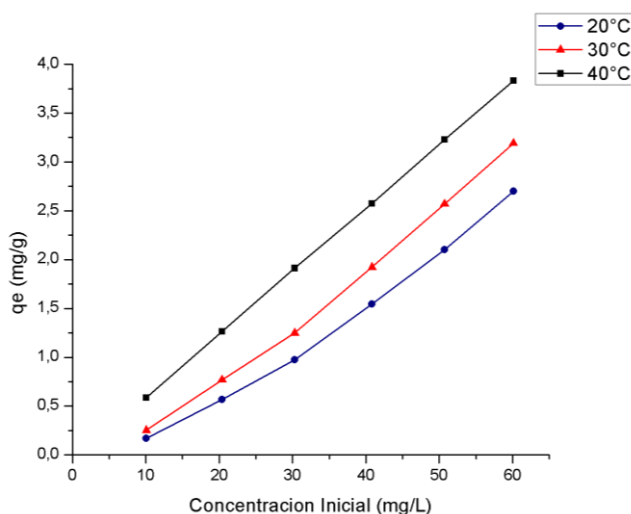


Figura 29 Capacidad de Adsorción (q_e) de Paracetamol a 20, 30 y 40°C con Cáscara de Cacao

Fuente: Autora

Como se observa en los resultados obtenidos para ambas biomásas, al aumentar la concentración del medicamento el porcentaje de remoción aumenta, lo cual no es muy favorable ya que a concentraciones bajas como las que se tienen en las aguas residuales, el porcentaje de remoción sería muy bajo. De igual forma el aumento de la temperatura, evidencia un aumento en la capacidad de adsorción, igual a lo observado por (Ferreira, Junior, Carvalho, Arroyo, & Barros, 2015) en la remoción de paracetamol, indicando que se debe a una adsorción química.

3.4 Cinética de Adsorción

Los resultados de los tiempos de contacto de este estudio permiten obtener los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden del bagazo de caña de azúcar y de la cáscara de cacao, los que se muestran en la Tabla 14, en donde los coeficientes de correlación R^2 de cada uno de los modelos permite determinar el mejor ajuste para cada uno.

3.4.1 Pseudo Primer Orden del Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao.

El ajuste de los datos de los biosorbentes a la ecuación de primer orden se muestra en la Figura 30, en donde se observa que para ambas biomásas no existe un buen ajuste al modelo, ya que los valores de R^2 mostrados en la Tabla 14 son bajos especialmente para la cáscara de cacao.

Tabla 14 Parámetros del Modelo Cinético de Pseudo Primer Orden, aplicados a la adsorción de Paracetamol sobre Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao

Muestra	k1 (min ⁻¹)	qe (mg.g ⁻¹)	R ²
Bagazo de Caña de Azúcar	0.068	1.449	0.8082
Cáscara de Cacao	0.066	2.987	0.5789

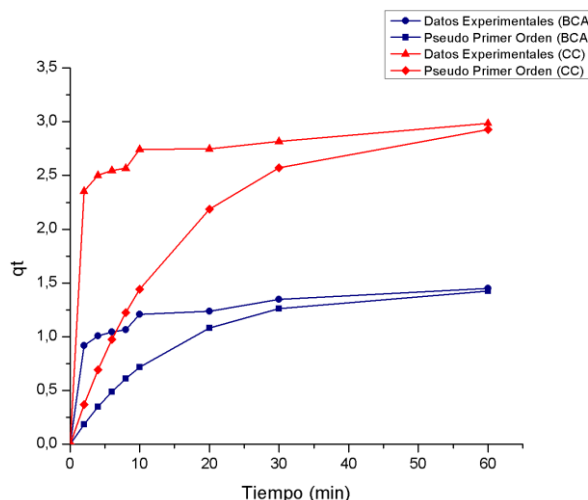


Figura 30 Modelo Pseudo Primer Orden del Bagazo de Caña de Azúcar y de la Cáscara de Cacao

Fuente: Autora

3.4.2 Pseudo Segundo Orden del Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao.

La Figura 31 muestra el ajuste de los datos a la ecuación de pseudo segundo orden, en este caso se observa un favorable ajuste para ambas biomásas con un R² de 0.99 mostrados en la Tabla 15, estos resultados podrían indicar procesos de quimisorción entre el adsorbato y el adsorbente (Mondal, Aikat, & Halder, 2016)

Los resultados mostrados se pueden comparar con los obtenidos por (Hafshejani et al., 2016) para la remoción de nitrato con bagazo de caña de azúcar, por otro lado (Alves, Cavalcanti, Resende, & Cardoso, 2016) establecen que el proceso de purificación de diésel con la remoción de glicerina utilizando bagazo de caña de azúcar, se ajusta al modelo de pseudo segundo orden. Este modelo permite establecer que la velocidad inicial de adsorción de paracetamol por parte del bagazo de caña de azúcar es de 0.075 g.mg⁻¹min⁻¹ y de 0.218 g.mg⁻¹min⁻¹ para la cáscara de cacao, las que resultan mayores al valor de 0.0018 g.mg⁻¹min⁻¹ obtenido en la remoción del paracetamol con carbón activo a partir de mesocarpo de coco (Ferreira, Junior, Carvalho, Arroyo, & Barros, 2015), sin embargo, el valor de qe es mucho menor a los resultados del citado estudio. Por otro lado, el ajuste a este modelo sugiere una posible adsorción química.

Tabla 15 Parámetros del Modelos Cinéticos de Pseudo Segundo Orden, aplicados a la adsorción de Paracetamol sobre Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao

Muestra	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	R^2
Bagazo de Caña de Azúcar	0.075	1.7873	0.9942
Cáscara de Cacao	0.218	3.2154	0.9979

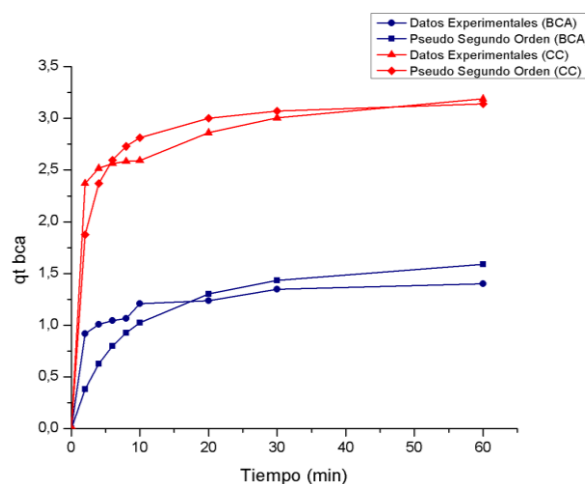


Figura 31 Modelo Pseudo Segundo Orden del Bagazo de Caña de Azúcar y de la Cáscara de Cacao

Fuente: Autora

3.5 Isoterma de Adsorción en el Equilibrio

Las isotermas obtenidas para las dos biomásas a 20°C, a un pH de 6.48, con dosis de biomasa de 25 g.L⁻¹ para el bagazo de caña de azúcar y 15 g.L⁻¹ para la cáscara de cacao, en concentraciones de paracetamol de 10, 20, 30, 40, 50 y 60 mg.L⁻¹, en un tiempo de 60 min a 150 rpm, se muestran en la Figura 32.

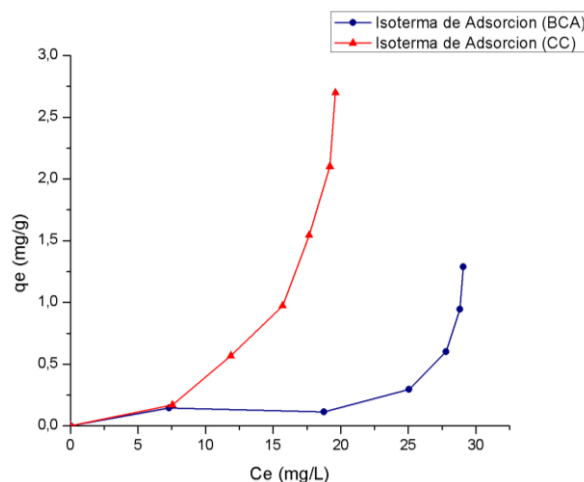


Figura 32 Isoterma de Adsorción del Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao

Fuente: Autora

Las isothermas de adsorción puede ser clasificadas mediante Giles y IUPAC, las mismas que determinan la forma de las isothermas de adsorción y estas se muestran en las Figuras 33 y 34 respectivamente.

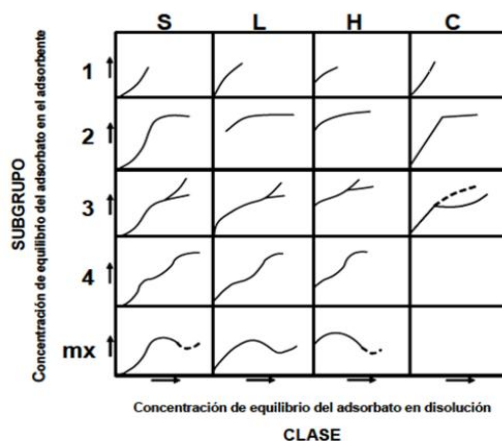


Figura 33 Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de Giles

Fuente: (García Asenjo, 2014)

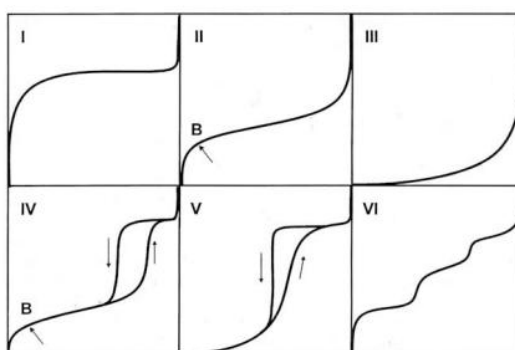


Figura 34 Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC

Fuente: (Álvarez Torrellas, 2014)

Las isothermas obtenidas para las dos biomazas a las temperaturas estudiadas (20, 30 y 40 °C) tienen una tendencia que indica una semejanza con el tipo de curva III de la clasificación IUPAC, sin embargo, según Giles, clasificación más aceptada para las isothermas de adsorción en fase líquida, determina que ambas curvas tienen un comportamiento tipo S, este tipo de isoterma tiene una forma cóncava con respecto al eje de las ordenadas, lo que significa que a medida que aumenta la concentración, la adsorción se ve favorecida (García Asenjo, 2014), en otras palabras, describe que a bajas concentraciones del soluto (contaminante) en solución acuosa, existe poca afinidad entre el soluto y el adsorbente (Pacheco,

Linares, & Guadalupe, 2009). Este tipo de isothermas se las conoce como desfavorables para la captación de soluto.

Este tipo de isoterma tiene lugar cuando existe una baja o moderada atracción intermolecular entre el adsorbato (contaminante) y el adsorbente (biomasa) y se produce una fuerte competencia por los centros de adsorción, con las moléculas del disolvente (agua) o de otros adsorbatos (García Asenjo, 2014). La presencia en el adsorbente de grupos funcionales con alto contenido de oxígeno, grupos carboxilo, fenol, cetonas, desempeñan un papel importante en la adsorción, estos disminuyen la adsorción de solutos orgánicos dando preferencia a la adsorción de agua. Varios autores afirman que la adsorción del paracetamol se redujo significativamente con el uso de adsorbentes con alto contenido de oxígeno, debido al efecto competitivo de las moléculas de agua (Delgado, Charles, Glucina, & Morlay, 2012).

De igual manera, la forma de la curva sugiere que la capacidad de adsorción puede llegar a valores muy altos, conforme aumenta la concentración del soluto en la solución.

3.5.1 Modelo de Equilibrio de Adsorción de Langmuir del Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao

Los valores obtenidos en el proceso de adsorción de paracetamol mediante bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao no se ajustan al modelo descrito por Langmuir, ya que el tipo de isoterma que presentan los resultados es completamente diferente a una clásica curva convexa de Langmuir y con un valor límite de q_e , las constantes de Langmuir se presentan en la Tabla 16, en donde se evidencian valores negativos para q_{max} y K_L , los que son propios de isothermas tipo III (Perry & Chilton, 1982).

Las Figuras 35 y 36 muestran las gráficas de linealización de la ecuación de Langmuir a distintas temperaturas del bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao respectivamente y se puede observar un corte con el eje negativo, lo que implica una tendencia de disminución de la capacidad de adsorción a bajas concentraciones.

Tabla 16 Parámetros de la Isoterma de Langmuir, aplicados a la adsorción de Paracetamol sobre Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao a 20, 30 y 40 °C

Muestra	Temperatura °C	K_L	q_{max} (mg.g ⁻¹)	R^2
Bagazo de Caña de Azúcar	20	-0.05099	-0.2529	0.929
	30	-0.05421	-0.2234	0.977
	40	-0.05607	-1.1147	0.934

Cáscara de Cacao	20	-0.04785	-0.3144	0.974
	30	-0.07357	-0.3066	0.970
	40	-0.33654	-1.0101	0.798

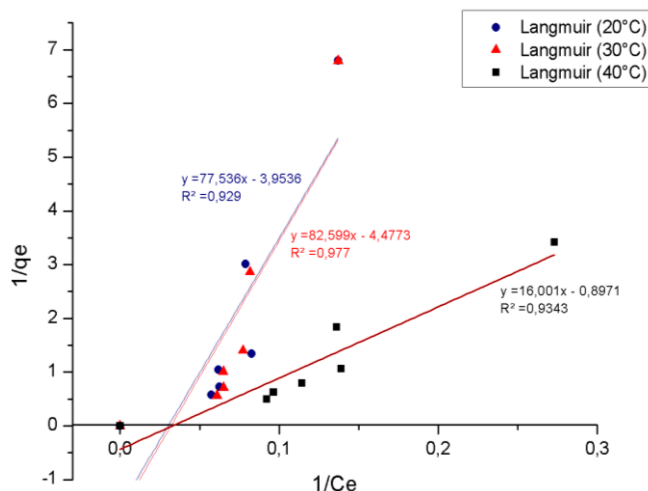


Figura 35 Linealización de la ecuación de Langmuir a 20°C, 30°C y 40°C del Bagazo de Caña de Azúcar

Fuente: Autora

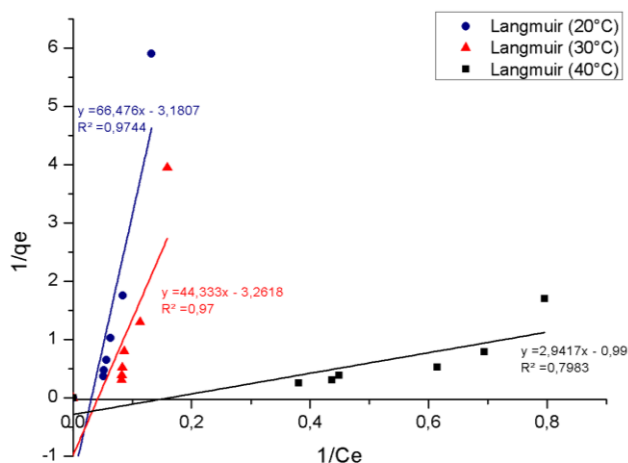


Figura 36 Linealización de la ecuación de Langmuir a 20°C, 30°C y 40°C de la Cáscara de Cacao

Fuente: Autora

3.5.2 Modelo de Equilibrio de Adsorción de Freundlich del Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao

En la Tabla 17 se muestran los resultados obtenidos para el modelo de Freundlich de los dos biosorbentes y las Figuras 37 y 38 muestran que los resultados obtenidos no concuerdan con la tendencia de la isoterma de adsorción de Freundlich, al igual que en Langmuir, el corte con el eje es negativo. Los valores de n por debajo de 1 indican un proceso desfavorable.

Tabla 17 Parámetros de la Isoterma de Freundlich, aplicados a la Adsorción de Paracetamol sobre Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao a 20, 30 y 40°C

Muestra	Temperatura °C	kF (L.mg ⁻¹)	n	R ²
Bagazo de Caña de Azúcar	20	0.000642	0.3710	0.864
	30	0.000338	0.3364	0.905
	40	0.027676	0.5788	0.894
Cáscara de Cacao	20	0.00065	0.3660	0.982
	30	0.00052	0.2985	0.926
	40	0.47545	0.4444	0.906

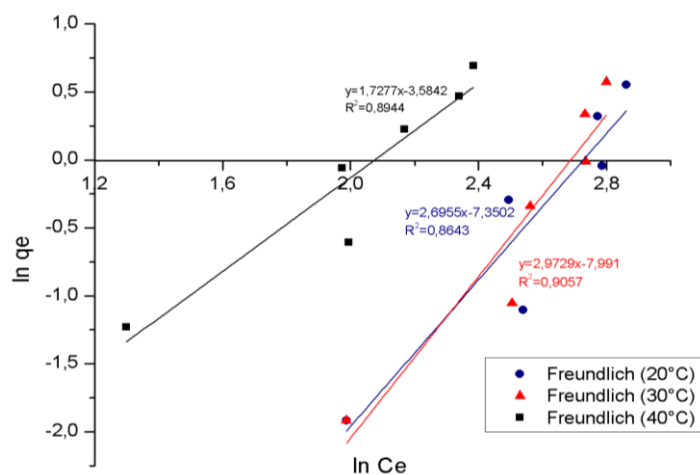


Figura 37 Linealización de la ecuación de Freundlich a 20°C, 30°C y 40°C, del Bagazo de Caña de Azúcar

Fuente: Autora

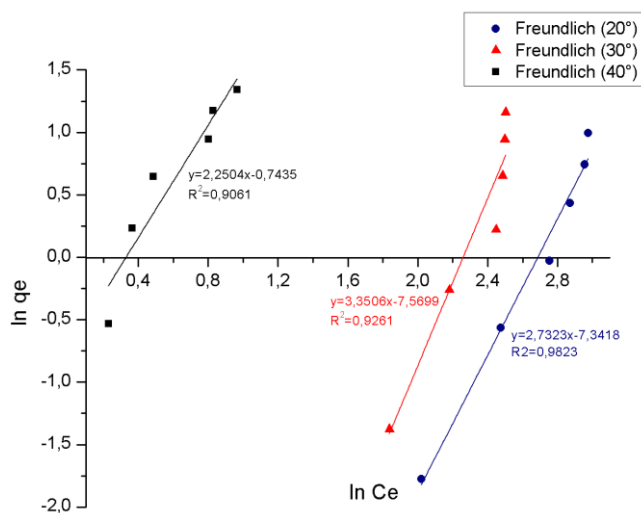


Figura 38 Linealización de la ecuación de Freundlich a 20°C, 30°C y 40°C, de la Cáscara de Cacao

3.5.3 Modelo de Equilibrio de Adsorción de Dubinin Radushkevich D-R del Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao

En la Tabla 18 se muestran los datos para la obtención de la isoterma de adsorción descrita por el modelo propuesto por Dubinin Radushkevich, en este caso de la cáscara de cacao a 20°C.

Tabla 18 Parámetros para la obtención del Modelo de Dubinin Radushkevich D-R a 20°C de la Cáscara de Cacao

C inicial (mg.L ⁻¹)	Ce (mg.L ⁻¹)	qe (mg.g ⁻¹)	Peso SMX	Ce (mol.L ⁻¹)	qe (mol.g ⁻¹)	ln qe	ε	ε ²	K _{ad}	qe calculado (mol.g ⁻¹)	qe calculado (mg.g ⁻¹)
0	0	0	151.165	0	0				2.45E-02	0	0
10.08	7.539	0.169		4.99E-05	1.12E-06	-13.7016	24.1196	581.757	ln qs	1.07E-06	0.16
20.40	11.87	0.568	T (°K)	7.85E-05	3.76E-06	-12.4906	23.0144	529.666	0.51	3.85E-06	0.58
30.30	15.20	1.006	293	0.000101	6.66E-06	-11.9195	22.4124	502.317	qs(mol.g⁻¹)	7.52E-06	1.14
40.84	17.66	1.545		0.000117	1.02E-05	-11.4909	22.0472	486.081	1.66E+00	1.12E-05	1.69
50.73	19.20	2.102	E	0.000127	1.39E-05	-11.1832	21.8436	477.147	qs (mg.g⁻¹)	1.39E-05	2.11
60.12	19.82	2.686	4.682929	0.000131	1.78E-05	-10.9378	21.7663	473.772	251456.99	1.51E-05	2.29

En las Figuras 39 y 40 se muestran las líneas de tendencia y coeficientes de correlación R² de la linealización de las ecuaciones de Dubinin Radushkevich a 20, 30 y 40°C del bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao respectivamente.

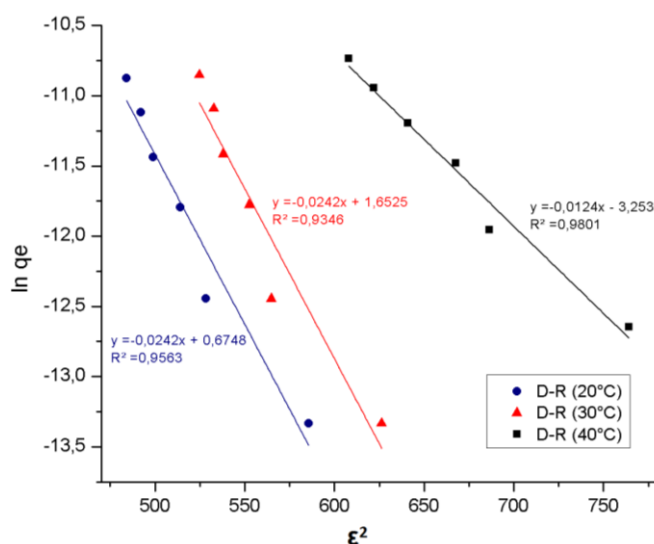


Figura 39 Linealización de la ecuación de Dubinin Radushkevich (D-R) a 20°C, 30°C y 40°C, del Bagazo de Caña de Azúcar

El modelo de Dubinin Radushkevich (D-R) que se adapta a procesos con alto contenido de soluto en un rango intermedio de concentraciones (Olalekan, Olatunya, & Dada, 2012), fue el que mejor se ajustó a los datos experimentales, ya que las isotermas obtenidas demuestran que el proceso de adsorción del paracetamol con bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao no es favorable para concentraciones bajas del fármaco en solución acuosa.

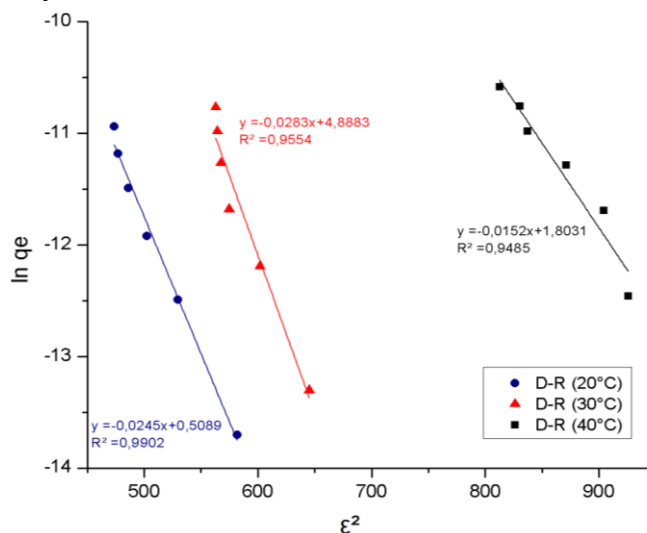


Figura 40 Linealización de la ecuación de Dubinin Radushkevich (D-R) a 20°C, 30°C y 40°C, de la Cáscara de Cacao

Fuente: Autora

En las Figuras 41 y 42 se muestra la tendencia de las isotermas correspondientes a los datos experimentales vs las isotermas del modelo de Dubinin-Radushkevich a 20, 30 y 40°C del bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao respectivamente, las mismas que explican porque los valores obtenidos para el q_s (Tabla 19) son tan altos, esto se debe a que la capacidad de adsorción (q_e) aumenta con la concentración.

El mecanismo de adsorción para este tipo de isoterma demuestra que el adsorbato es más afín a si mismo que al adsorbente, por lo que cuando una molécula de contaminante se adsorbe, esta actúa como sitio activo para que otra molécula de igual especie se adsorba, lo que explicaría también la baja dependencia del pH y el aumento de la adsorción con el aumento de la temperatura.

Tabla 19 Parámetros de la Isoterma de Dubinin Radushkevich, aplicados a la Adsorción de Paracetamol sobre Bagazo de Caña de Azúcar y Cáscara de Cacao a 20, 30 y 40°C

Muestra	Temperatura °C	K_{ad}	q_s (mg.g ⁻¹)	R^2
Bagazo de Caña de Azúcar	20	2.42E-02	296833.67	0.9563
	30	2.46E-02	936708.33	0.9346
	40	1.24E-02	5838.49	0.9801

Cáscara de Cacao	20	2.45E-02	251456.99	0.9902
	30	2.70E-02	9557409.11	0.9554
	40	1.52E-02	917334.29	0.9485

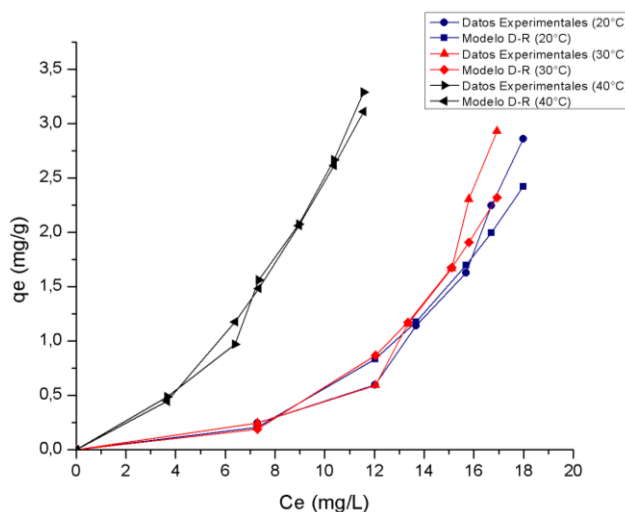


Figura 41 Comparación de las Isotermas de Adsorción del Modelo de Dubinin Radushkevich vs Datos Experimentales a 20°C, 30°C y 40°C, del Bagazo de Caña de Azúcar

Fuente: Autora

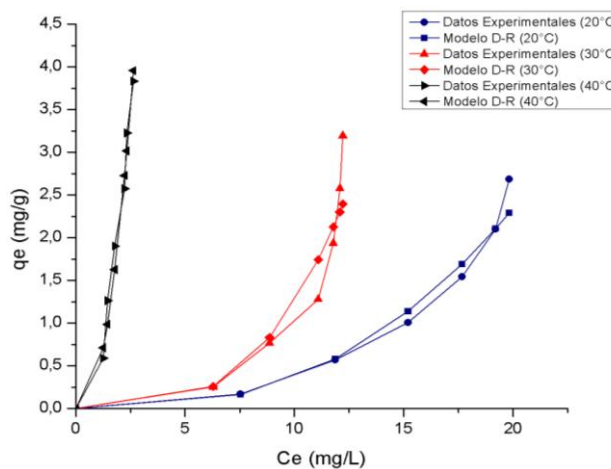


Figura 42 Comparación de las Isotermas de Adsorción del Modelo de Dubinin Radushkevich vs Datos Experimentales a 20°C, 30°C y 40°C, de la Cáscara de Cacao

Fuente: Autora

Por último se menciona que el paracetamol es un compuesto de carácter lipofílico (Baena, Pinzón, Barbosa, & Martínez, 2004), es decir, este fármaco tiene gran afinidad por las grasas, razón por la cual existe una mejor adsorción con la cáscara de cacao que con el bagazo de caña de azúcar, ya que la cáscara de cacao presenta un porcentaje de grasa de alrededor del 1 al 6 % según (Sangronis, Soto, Valero, & Buscema, 2014), a diferencia del bagazo de caña de azúcar, un compuesto libre de grasas.

CONCLUSIONES

- En el presente trabajo de investigación se estudió la capacidad de adsorción del paracetamol en solución acuosa sobre bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao. Los resultados obtenidos demuestran que el paracetamol no tiene buena afinidad con los biosorbentes utilizados a concentraciones bajas, presentando altos porcentajes de remoción y mayores capacidades de adsorción a concentraciones altas del fármaco.
- Los procesos de caracterización de las biomásas demuestran el carácter ligeramente ácido de las mismas, con un punto de carga cero de 6.1 y 7.2 para el bagazo de caña de azúcar y la cáscara de cacao respectivamente, también se muestra una mayor cantidad de sitios ácidos que de sitios básicos para ambas biomásas, lo cual favorecería a la adsorción de compuestos catiónicos. Por otro lado, la espectroscopía FT-IR evidenció una gran cantidad de grupos funcionales presentes en los biosorbentes, los mismos que intervienen en el proceso de adsorción.
- La forma de las isothermas de equilibrio obtenidas son semejantes al tipo de curva III de la clasificación IUPAC, demostrando que se trata de un proceso no favorable para la adsorción, razón por la cual los resultados no se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich, sin embargo los datos experimentales si se ajustaron al modelo de adsorción descrito por Dubinin-Radushkevich, el que presenta buen ajuste para soluciones con altas concentraciones.
- La razón por la cual el paracetamol tiene dificultades para ser adsorbido, puede deberse a que el valor de su pK_a es muy alto (9.8), el cual mantiene al medicamento en su forma neutra en un rango muy alto de pH, desfavoreciendo el proceso de adsorción ya que se evita la protonación y desprotonación del mismo.
- Si bien el proceso de adsorción de paracetamol con bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao no es favorable a concentraciones bajas, como las que se encuentran en los efluentes domésticos o en los cuerpos de agua, estas biomásas sí podrían trabajar mejor en el tratamiento de aguas residuales con alto contenido de fármaco, como las aguas provenientes de las casas de salud o de la industria farmacéutica, sobre todo la cáscara de cacao debido a que este biosorbente necesita menos cantidad de biomasa para lograr una alta capacidad de adsorción.



RECOMENDACIONES

- Se recomienda un estudio más profundo de caracterización de las biomásas para determinar si existen otros parámetros como el área superficial, el tipo y tamaño de poros y el contenido de celulosa y lignina que pudiera estar influenciando en el proceso de adsorción.
- Por otro lado se recomienda realizar el estudio de adsorción de paracetamol con otros biosorbentes, así como también la remoción de distintos fármacos menos hidrofílicos utilizando con bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao, para lograr obtener procesos más favorables y materiales adsorbentes de bajo costo.
- Analizar la posibilidad de realizar tratamientos o acondicionamientos a las biomásas, para transformarlas en biosorbentes menos hidrofílicos, también se podrían analizar mecanismos que permitan interrumpir las interacciones fuertes que existen entre el soluto y el disolvente.
- La técnica de remoción que se plantea podría formar parte de un proceso más complejo, ya que esta no supone una disposición final del contaminante, por lo que se recomienda realizar estudios complementarios a la adsorción de contaminantes que determinen las mejores opciones para el destino final de la biomasa después del proceso de adsorción.

BIBLIOGRAFÍA

- Abdelnaeim, M., El Sherif, I., A. Attia, A., Fathy, N., & El-Shahat, M. F. (2016). Impact of chemical activation on the adsorption performance of common reed towards Cu(II) and Cd(II). *International Journal of Mineral Processing*, 157. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.09.013>
- Abril, Bárcena, & Fernández. (2016). *Espectrofotetría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas*. Recuperado a partir de <http://docplayer.es/7159987-8-espectrofotetría-espectros-de-absorción-y-cuantificación-colorimétrica-de-biomoléculas.html>
- Acevedo, S., Colina, Díaz, A., Fernández, N., Behling, E., Marín, J. C., & Colina, G. (2007). Chemical activation of sugar cane bagasse (*Saccharum officinarum*) on nickel (II) adsorption in industrial effluents. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia*, 30.
- Acevedo-Barrios, R. L., Severiche-Sierra, C. A., & Morales, J. D. C. J. (2017). Efectos tóxicos del paracetamol en la salud humana y el ambiente. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 8(1), 139-149.
- Acuna, M. A., & Murphy, G. E. (2007). Uso de espectroscopia infrarroja y análisis multivariado para predecir la densidad de la madera de pino oregón. *Bosque (Valdivia)*, 28(3), 187-197. <https://doi.org/10.4067/S0717-92002007000300002>
- Ahmad, F., Daud, W. M. A. W., Ahmad, M. A., & Radzi, R. (2012). Cocoa (*Theobroma cacao*) shell-based activated carbon by CO₂ activation in removing of Cationic dye from aqueous solution: Kinetics and equilibrium studies. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(10), 1480-1490. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.01.017>
- Álvarez Torrellas, S. (2014, diciembre 11). *Eliminación de contaminantes emergentes presentes en aguas mediante adsorción en lecho fijo* (info:eu-repo/semantics/doctoralThesis). Universidad Complutense de Madrid, Madrid. Recuperado a partir de <http://eprints.ucm.es/27763/>
- Alves, M. J., Cavalcanti, Í. V., Resende, M. M., & Cardoso, V. L. (2016). Biodiesel dry purification with sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Products*, 89, 119-127. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.05.005>
- Amaringo, F., & Hormaza, A. (2013). Determinación del punto de carga cero y punto isoelectrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 4(2), 27-36.
- Anfruns Bagaria, A. (2011). Procesos secuenciales de adsorción/oxidación con H₂O₂ para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles. *TDX (Tesis Doctorals en Xarxa)*. Recuperado a partir de <http://dugi-doc.udg.edu/handle/10256/4491>
- Antunes, M., Esteves, V. I., Guégan, R., Crespo, J. S., Fernandes, A. N., & Giovanela, M. (2012). Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. *Chemical Engineering Journal*, 192(Supplement C), 114-121. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.062>
- Ardila, & Carreño. (2011). *Aprovechamiento de la Cáscara de la Mazorca de Cacao como Adsorbente*. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga. Recuperado a partir de <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2011/137849.pdf>



- Arévalo, A. (2006). *EVALUACIÓN DE UN MÉTODO POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS PARA LA DETECCIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN AGUA*.
- Arthritis Foundation. (2016). Acetaminofeno (Paracetamol). Recuperado 23 de abril de 2017, a partir de <http://espanol.arthritis.org/espanol/tratamientos/medicamentos/medicamentos-por-enfermedad/medicamentos-acetaminofeno/>
- Baena, Y., Pinzón, J., Barbosa, H., & Martínez, F. (2004). Thermodynamic study of acetaminophen's transfer from water to octanol. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 40(3), 413-420. <https://doi.org/10.1590/S1516-93322004000300018>
- Barceló, & López. (2008). Contaminante emergente. Water Pollution. Recuperado a partir de <https://es.scribd.com/document/328145693/Contaminante-emergente-pdf>
- Becerril. (2009). Contaminantes Emergentes en el Agua. Recuperado a partir de <http://www.revista.unam.mx/vol.10/num8/art54/int54-2.htm>
- Bermejo. (2016). Remoción de plomo y cadmio presente en aguas residuales mineras mediante biosorción en columnas con bagazo de caña y cáscara de cacao. Recuperado a partir de <http://dspace.ucuenca.edu.ec/handle/123456789/25710>
- Bermello, A., Díaz, D., Martínez, R., Quintana, G., Mieres, G., & Leal, J. A. (2008). Estudio de un material compuesto de partículas de bagazo de caña y matriz de polietileno mediante espectrometría FTIR. *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, XLII(1-3), 106-111.
- Boarini Sorg. (2006). *"UTILIZACIÓN DEL BAGAJO DE CAÑA DE AZÚCAR PARA LA ELABORACIÓN DE BRIQUETAS DE COMBUSTIBLE SÓLIDO PARA USOS DOMÉSTICOS EN LA CIUDAD DE GUATEMALA "*. UNIVERSIDAD RAFAEL LANDIVAR, Guatemala. Recuperado a partir de <http://biblio3.url.edu.gt/Tesis/2006/03/06/boarini-jonathan/boarini-jonathan.pdf>
- Boudrahem, N., Delpeux-Ouldriane, S., Khenniche, L., Farouk Boudrahem, Aissani-Benissad, F., & Gineys, M. (2017). Single and mixture adsorption of clofibric acid, tetracycline and paracetamol onto Activated carbon developed from cotton cloth residue. *Process Safety and Environmental Protection*, 111, 544-559. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.08.025>
- Bound, J. P., & Voulvoulis, N. (2006). Predicted and measured concentrations for selected pharmaceuticals in UK rivers: Implications for risk assessment. *Water Research*, 40(15), 2885-2892. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.05.036>
- Brandão, P. C., Souza, T. C., Ferreira, C. A., Hori, C. E., & Romanielo, L. L. (2010). Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 1106-1112. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.060>
- Cabrera, E., León, V., Pérez, M., Caridad, A. de la, & Dopico, D. (2016). Caracterización de residuos agroindustriales con vistas a su aprovechamiento. *Centro Azúcar*, 43(4), 27-35.
- Cabrera, L. (2017). Bioadsorción de iones de plomo y cromo procedentes de aguas residuales utilizando la cáscara del tomate de árbol (*Solanum betaceum*). Recuperado a partir de <http://dspace.ups.edu.ec/handle/123456789/14460>

- Cañizares, & Villanueva. (2000). Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Scribd*. Recuperado a partir de <https://es.scribd.com/doc/30772035/Biosorcion-de-metales-pesados-mediante-el-uso-de-biomasa-microbiana>
- Castellar, G., Angulo, E., Zambrano, A., & Charris, D. (2013). ADSORPTION EQUILIBRIUM OF METHYLENE BLUE DYE ON ACTIVATED CARBON. *Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica*, 16(1), 263-271.
- Cataño Rueda. (2009). *OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOFIBRAS DE CELULOSA A PARTIR DE DESECHOS AGROINDUSTRIALES*. UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA, Medellin, Colombia. Recuperado a partir de http://www.bdigital.unal.edu.co/920/1/1017137266_2009.pdf
- Contreras, J., Fuenmayor, H., Colina, M., Díaz, A., Fernández, N., Scott, M. J. P. de, & Colina, G. (2008). Capacidad adsorptiva del carbón activado preparado a partir del bagazo de la caña de azúcar para la adsorción de fenol, 2-clorofenol, 2-nitrafenol y 2,4-dimetilfenol. *Ciencia*, 16(1). Recuperado a partir de <http://www.produccioncientifica.luz.edu.ve/index.php/ciencia/article/view/9835>
- Crespo, M., & Geomara, I. (2008). Evaluación de 2 dietas experimentales con diferentes niveles de cascarilla de cacao (theobroma cacao L.) en las fases de crecimiento y acabado de cuyes (cavia porcellus L.) de raza andina. Recuperado a partir de <http://www.dspace.espol.edu.ec/handle/123456789/2393>
- Cruz, G., Pirilä, M., Huuhtanen, M., Carrión, L., Alvarenga, E., & Keiski, R. L. (2012). Production of Activated Carbon from Cocoa (Theobroma cacao) Pod Husk. *Journal of Civil & Environmental Engineering*, 2(2), 1-6. <https://doi.org/10.4172/2165-784X.1000109>
- Cuizano, N. A., Llanos, B. P., & Navarro, A. E. (2009). Aplicaciones ambientales de la adsorción mediante biopolímeros naturales: parte 1-Compuestos fenólicos. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 75(4), 488-494.
- Cuizano, & Navarro. (2008). *Biosorción de metales pesados por algas marinas: Posible solución a la contaminación a bajas concentraciones*. Recuperado a partir de https://www.researchgate.net/publication/40836141_Biosorcion_de_metales_pesados_por_algas_marinas_Posible_solucion_a_la_contaminacion_a_bajas_concentraciones
- Delgado, L. F., Charles, P., Glucina, K., & Morlay, C. (2012). The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon—A review. *Science of The Total Environment*, 435-436(Supplement C), 509-525. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.07.046>
- Despertares. (2014). LOS PELIGROS DEL PARACETAMOL. Recuperado 23 de abril de 2017, a partir de <https://despertares.org/2014/02/05/los-peligros-del-paracetamol/>
- Dopico, D., León, V., Díaz, C., Peña, E., & Céspedes, M. I. (2016). Meollo del bagazo: caracterización físico-química y potencialidades como biosorbente de especies catiónicas en solución. *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, 50(2), 29-34.

- Environmental Organic Chemistry. (2008). Acetaminophen (Tylenol): A Pain to the Environment. Recuperado a partir de <https://web.viu.ca/krogh/chem331/Acetaminophen.pdf>
- Estupiñan, P. R., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. C. (2014). Modificación de la química superficial de carbones activados. Efecto de la oxidación con soluciones de HNO₃ y H₂O₂ sobre la remoción de Cadmio (II) en solución acuosa. *Afinidad*, 71(565). Recuperado a partir de <http://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/view/276503>
- Eurachem Method Validation Working Group. (2014). The Fitness for Purpose of Analytical Methods. Recuperado a partir de <https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/mv>
- Ferreira, R. C., Junior, C., M, O., Carvalho, K. Q., Arroyo, P. A., & Barros, M. a. S. D. (2015). Effect of Solution pH on the Removal of Paracetamol by Activated Carbon of Dende Coconut Mesocarp. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 29(1), 47-53. <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2014.2115>
- Fisal, A., Daud, W. M. A. W., Ahmad, M. A., & Radzi, R. (2011). Using cocoa (Theobroma cacao) shell-based activated carbon to remove 4-nitrophenol from aqueous solution: Kinetics and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 178(Supplement C), 461-467. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.044>
- García Asenjo, N. (2014). Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales. Recuperado a partir de <https://digital.csic.es/handle/10261/103330>
- Garzón, M. J. G., Soto, A. M., Gutierrez, J. I. U., & Florez, O. D. G. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, 7(2), 52-73.
- Gelati, P. R., Lozano, L., Sarli, G., Filgueira, R., & Soracco, C. G. (2009). Influence of the organic matter on the specific surface of a Typic argiudoll. *Revista de la Facultad de Ciencias Agrarias*, 41, 117-126.
- Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., & Gutiérrez, O. D. (2012). Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments. *Producción + Limpia*, 7(2), 52-73.
- Goertzen, S. L., Thériault, K. D., Oickle, A. M., Tarasuk, A. C., & Andreas, H. A. (2010). Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon*, 48(4), 1252-1261. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.050>
- Hafshejani, Hooshmand, Naseri, Mohammadi, Abbasi, & Bhatnagar. (2016). Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar. *Ecological Engineering*, 95, 101-111. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.06.035>
- Iannaccone, J., & Alvarino, L. (2009). Evaluación del riesgo acuático de siete productos farmacéuticos sobre *Daphnia magna*. *Ecología Aplicada*, 8(1-2), 71-80.
- Izquierdo Sanchis, M. (2010, julio 15). *Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción. Evaluación de materiales y modelación del proceso*. (Ph.D. Thesis). Universitat de València. Recuperado a partir de <http://www.tdx.cat/handle/10803/52130>
- Khamis, M., Karaman, R., Ayyash, F., Qtait, A., Deeb, O., & Manssra, A. (2011). Efficiency of Advanced Membrane Wastewater Treatment Plant towards Removal of Aspirin,

- Salicylic Acid, Paracetamol and p-Aminophenol. *Journal of Environmental Science and Engineering*, 5, 121-137.
- Kotrba, P., Mackova, M., & Macek, T. (2011). *Microbial Biosorption of Metals*. Springer Science & Business Media.
- Lara, J., Tejada, C., Villabona, Á., Arrieta, A., & Granados, C. (2016). Adsorción de plomo y cadmio en sistema continuo de lecho fijo sobre residuos de cacao. *Revista ION*, 29(2). Recuperado a partir de <http://www.redalyc.org/resumen.oa?id=342050982010>
- Lehmphul, K. (2016). *Fármacos en el medio ambiente – la perspectiva global*. Umweltbundesamt. Recuperado a partir de <http://www.umweltbundesamt.de/en/publikationen/farmacos-en-el-medio-ambiente-la-perspectiva-global>
- López, X. A., Robles, C., Velasco, V. A., Ruiz, J., Valle, J. R. E., & Rodríguez, G. (2015). Propiedades físicas, químicas y biológicas de tres residuos agrícolas compostados. *Ciencia Ergo Sum*, 22(2), 145-152.
- Maity, J., & Ray, S. K. (2017). Removal of Cu (II) ion from water using sugar cane bagasse cellulose and gelatin based composite hydrogels. *International Journal of Biological Macromolecules*, 97(Supplement C), 238-248. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.011>
- Martínez, & Rodríguez. (2013). *Caracterización y evaluación del bagazo de caña de azúcar como biosorbente de hidrocarburos*. Universidad Central de Las Villas, Cuba. Recuperado a partir de <file:///C:/Users/Salome.pc.000/Downloads/276504-378201-1-SM.pdf>
- Martínez Vivas. (2013). *Influencia del recubrimiento de gelatina 260 bloom USP en el rango de disolución de comprimidos de Acetaminofén*. UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR, Quito. Recuperado a partir de <http://www.dspace.uce.edu.ec/bitstream/25000/4370/1/T-UCE-0008-47.pdf>
- Matta, A. J. P., Inguilan, M. F. C., & Muñoz, D. M. (2015). Efecto del pretratamiento químico y enzimático en la deslignificación de biomasa agroindustrial típica del caucho. *INGRESAR A LA REVISTA*, 13(1), 45-53.
- Menéndez, R. M., & Santamaría, R. (2016, mayo 17). *Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales* (Ph.D. Thesis). Recuperado a partir de <http://www.tdx.cat/handle/10803/382268>
- Mestanza, M. (2012, junio 19). *Estudio de materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes* (info:eu-repo/semantics/doctoralThesis). Universidad Complutense de Madrid, Madrid. Recuperado a partir de <http://eprints.ucm.es/15692/>
- Monge, O., Valenzuela, J. L., Acedo, E., Certucha, M. T., & Almendáriz, F. J. (2008). Biosorción de cobre en sistema por lote y continuo con bacterias aerobias inmovilizadas en zeolita natural (clinoptilolita). *Revista internacional de contaminación ambiental*, 24(3), 107-115.
- Morales, T. (2016). Análisis de los parámetros y selección de hornos para la combustión de biomasa (aplicación a biomásas locales típicas). Recuperado a partir de <http://www.dspace.espol.edu.ec/handle/123456789/31830>

- Moreno, V. C., Martínez, J. M., Kravzov, J., Pérez, L. A., Moreno, C., & Altagracia, M. (2013). Los medicamentos de receta de origen sintético y su impacto en el medio ambiente. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, 44(4), 17-29.
- Moubarik, A., & Grimi, N. (2015). Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution. *Food Research International*, 73(Supplement C), 169-175. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.07.050>
- Murillo, Y., Giraldo, L., & Moreno, J. C. (2011). DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE 2,4-DINITROFENOL EN CARBONIZADO DE HUESO BOVINO POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS. *Revista Colombiana de Química*, 40(1), 91-104.
- Nava, J. R. D. (2004, mayo 13). Estudio experimental del efecto de la porosidad de partículas sobre el proceso de secado en un lecho fluidizado a vacío empleando aire. Recuperado a partir de http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lim/davila_n_jr/capitulo_6.html#
- Nodal, P. de la C. M., Rico, I. R., Pérez, G. E., & Mas, J. L. (2014). Caracterización y evaluación del bagazo de caña de azúcar como biosorbente de hidrocarburos. *Afinidad*, 71(565). Recuperado a partir de <http://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/view/276504>
- Nogués, & García. (2010). *Energía de la Biomasa (volumen I)*. Universidad de Zaragoza.
- Nunes, B., Nunes, J., Soares, A., Figueira, E., & Freitas, R. (2017). Toxicological effects of paracetamol on the clam *Ruditapes philippinarum*: exposure vs recovery. *Aquatic Toxicology*, 192, 198-206. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2017.09.015>
- Olalekan, A., Olatunya, A., & Dada, D. O. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ onto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *J. Appl. Chem.*, 3, 38-45. <https://doi.org/10.9790/5736-0313845>
- Pacheco, R. L., Linares, R., & Guadalupe, E. (2009). Adsorción y desorción de cromo hexavalente en relaves mineros. *Revista del Instituto de Investigaciones FIGMMG ISSN: 1561 08 88*, 12, 108.
- Padrón-Gamboa, G., Arias-Marín, E. M., Romero-García, J., Benavides-Mendoza, A., Zamora-Rodríguez, J., & García-Rodríguez, S. P. (2004). Efecto de la cáscara de cacao en la obtención de espumas de poliuretano para uso hortícola: Propiedades físicas y de biodegradabilidad. *Revista de la Sociedad Química de México*, 48(2), 156-164.
- Paíga, P., Santos, L., Ramos, S., Jorge, S., Silva, J. G., & Delerue-Matos, C. (2016). Presence of pharmaceuticals in the Lis river (Portugal): Sources, fate and seasonal variation. *Science of The Total Environment*, 573, 164-177. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.089>
- Pandey, A., Soccol, C. R., Nigam, P., & Soccol, V. T. (2000). Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, 74(1), 69-80. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00142-X](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00142-X)
- Patiño, Y., Díaz, E., & García, S. O. (2014). Microcontaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 5(2), 1-20.
- Paz Astudillo, I. C. (2010). *Repositorio institucional UN* (phd). Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales. Recuperado a partir de <http://www.bdigital.unal.edu.co/2356/>

- Penedo, M., Cutiño, M., Vendrell, F., & Salas, D. (2015). Adsorción de níquel y cobalto sobre carbón activado de cascarón de coco. *Tecnología Química*, 35(1), 110-124.
- Pérez. (2007). Espectrometría ultravioleta-visible. Recuperado 9 de mayo de 2017, a partir de http://www.espectrometria.com/espectrometra_ultravioleta-visible
- Pérez. (2016). Qué es el paracetamol y para qué sirve. Dosis y riesgos. Recuperado 23 de abril de 2017, a partir de <https://www.natursan.net/que-es-el-paracetamol-y-para-que-sirve-dosis-y-riesgos/>
- Pérez, E., & Rojas, A. (2016). Validation Of A Method For Quantification Acetaminophen 500 Mg Tablets In Ultraviolet Spectrophotometry For Testing Of Content Uniformity. *InterSedes*, 17(35), 44-58. <https://doi.org/10.15517/isucr.v17i35.25563>
- Pernalet, Z., Piña, F., Suárez, M., Ferrer, A., & Aiello, C. (2008). Fraccionamiento del bagazo de caña de azúcar mediante tratamiento amoniacal: efecto de la humedad del bagazo y la carga de amoníaco. *Bioagro*, 20(1), 3-10.
- Perry, R. H., & Chilton, C. H. (1982). *Manual del ingeniero químico* (2.ª ed.).
- Piqué, T. M., & Vázquez, A. (2012). Uso de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento. *Concreto y cemento. Investigación y desarrollo*, 3(2), 62-71.
- Prada. (2009, abril 10). Contaminación por fármacos. Recuperado a partir de <https://fondosaludambiental.wordpress.com/lo-que-la-ciencia-sabe/situaciones-de-riesgo/contaminacion-por-farmacos/>
- Prinsen. (2010). *Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de sus ligninas*. Universidad de Sevilla, Sevilla. Recuperado a partir de <file:///C:/Users/Salome.pc.000/Downloads/Composici%C3%B3n%20qu%C3%ADmica%20de%20diversos%20materiales%20lignocelul%C3%B3sicos.pdf>
- Pubchem. (2004). Acetaminophen | C8H9NO2. Recuperado 16 de mayo de 2017, a partir de <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/acetaminophen>
- Quesada Penate, I. (2009). *Metodos no convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas con productos farmaceuticos*. Toulouse, INPT. Recuperado a partir de <http://www.theses.fr/2009INPT013G>
- Quiñones, E., Tejada, C., Arcia, C., & Ruiz, V. (2013). REMOVAL OF LEAD AND NICKEL IN AQUEOUS SOLUTIONS USING LIGNOCELLULOSIC BIOMASS: A REVIEW. *Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica*, 16(2), 479-489.
- Rad, L. R., Haririan, I., & Divsar, F. (2015). Comparison of adsorption and photo-Fenton processes for phenol and paracetamol removing from aqueous solutions: Single and binary systems. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136(Part B), 423-428. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.052>
- Ramos. (2010). *ESTUDIO DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE COLORANTES SOBRE BORRA (CUNCHO) DE CAFÉ*. UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA. Recuperado a partir de <http://www.bdigital.unal.edu.co/3812/1/01197488.2011.pdf>
- Rashed, M. N. (2013). Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater. <https://doi.org/10.5772/54048>

- Reales, J. G., Castaño, H. I., & Zapata, J. E. (2016). Evaluación de Tres Métodos de Pretratamiento Químico sobre la Deslignificación de Tallos de Yuca. *Información tecnológica*, 27(3), 11-22. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642016000300003>
- Rheinheimer, M. O. W. (2016). Remoção de paracetamol por adsorção em carvão ativado : processo em batelada e coluna de leito fixo. Recuperado a partir de <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/143902>
- Roca, Glauco, Olivares, & Barbosa. (2006). Caracterización del bagazo de la caña de azúcar: Parte I: características físicas. Recuperado a partir de http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022006000100036&script=sci_arttext
- Rodríguez. (2013). PROPIEDADES FÍSICAS: DENSIDAD Y POROSIDAD. Recuperado a partir de https://www.researchgate.net/publication/237009661_PROPIEDADES_FISICAS_DENSIDAD_Y_POROSIDAD
- Rodríguez Calderón. (2006). Investigación de ácidos y bases - Monografias.com. Recuperado 15 de mayo de 2017, a partir de <http://www.monografias.com/trabajos33/acidos-y-bases/acidos-y-bases.shtml>
- Rodríguez, M. M. (2012). Informe de laboratorio de Química general - Densidad. Recuperado a partir de http://www.academia.edu/7851632/Informe_de_laboratorio_de_Quimica_general_-_Densidad
- Sangronis, E., Soto, M. J., Valero, Y., & Buscema, I. (2014). Cascarilla de cacao venezolano como materia prima de infusiones. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*, 64(2), 123-130.
- Santos, L. H. M. L. M., Paíga, P., Araújo, A. N., Pena, A., Delerue-Matos, C., & Montenegro, M. C. B. S. M. (2013). Development of a simple analytical method for the simultaneous determination of paracetamol, paracetamol-glucuronide and p-aminophenol in river water. *Journal of Chromatography. B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 930, 75-81. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2013.04.032>
- Silva. (2007). Evaluación del orujo de caña de azúcar como adsorbente NATURAL en Textil COLORANTES DESMONTAJE. Recuperado 23 de abril de 2017, a partir de <http://www.abq.org.br/cbq/2011/trabalhos/13/13-629-9711.htm>
- Silva, R. M. P., Lamela, O. C., Carmenaty, D. A. C., & Naranjo, E. T. (2014). Adsorción de Cr(VI) por Cocos nucífera L. en residuales de Fibrocemento en Santiago de Cuba. *Revista Colombiana de Biotecnología*, 16(1), 9-18. <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.biote.v16n1.44183>
- Sirajuddin, null, Khaskheli, A. R., Shah, A., Bhanger, M. I., Niaz, A., & Mahesar, S. (2007). Simpler spectrophotometric assay of paracetamol in tablets and urine samples. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 68(3), 747-751. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.12.055>
- Suteu, D., & Măluțan, T. (2012). Industrial Cellulignin Wastes as Adsorbent for Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions. *BioResources*, 8. <https://doi.org/10.15376/biores.8.1.427-446>

- Taboada, V., Arrieta, C., Guerrero, S., & Ortega, C. (2013). Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular. Recuperado a partir de <http://repositorio.uac.edu.co/handle/11619/1231>
- Tahir, H., Sultan, M., Akhtar, N., Hameed, U., & Abid, T. (2016). Application of natural and modified sugar cane bagasse for the removal of dye from aqueous solution. *Journal of Saudi Chemical Society*, 20(Supplement 1), S115-S121. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.09.007>
- Tejada, C., Villabona, Á., & Garcés, L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecno Lógicas*, 18(34), 109-123.
- Tejada, C., Villabona, Á., & Jiménez, M. (2017). REMOCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE SOBRE RESIDUOS DE CACAO PRETRATADOS QUÍMICAMENTE. *Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica*, 20(1), 139-147.
- Tejada, C., Villabona, A., & Ruiz, E. (2014). Remoción de Pb (II), Ni (II) y Cr (VI) en soluciones acuosas usando matrices modificadas químicamente. *PROSPECTIVA*, 12(2), 7-17.
- Vera. (2015). Biosorción, una alternativa para reducir la contaminación. Recuperado 23 de abril de 2017, a partir de <http://prometeo.educacionsuperior.gob.ec/biosorcion-una-alternativa-para-reducir-la-contaminacion/>
- Vera, L., Uguña, M. F., García, N., Flores, M., Vázquez, V., & Aloma, I. (2016). Desarrollo de materiales sorbentes para la eliminación de metales pesados de las aguas residuales mineras. *Afinidad*, 73(574). Recuperado a partir de <http://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/view/312048>
- Veracierta, J. G. P. (2009). LA INTERPOLACIÓN LINEAL EN LA DISTRIBUCIÓN T: valores y errores. *SABER*, 21(3). Recuperado a partir de <http://ojs.udo.edu.ve/index.php/saber/article/view/262>
- Villaescusa, I., Fiol, N., Poch, J., Bianchi, A., & Bazzicalupi, C. (2011). Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of π - π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. *Desalination*, 270(1), 135-142. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.037>
- Works, E. (2014). Análisis del mecanismo de oxidación del paracetamol que llega a nuestras depuradoras, con reactivo foto-fenton. Recuperado a partir de <http://www.aguasresiduales.info/revista/articulos/analisis-del-mecanismo-de-oxidacion-del-paracetamol-que-llega-a-nuestras-depuradoras-con-reactivo-foto-fenton>
- Xia, L., Zheng, L., & Zhou, J. L. (2017). Effects of ibuprofen, diclofenac and paracetamol on hatch and motor behavior in developing zebrafish (*Danio rerio*). *Chemosphere*, 182, 416-425. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.054>
- Zapata Hernández, R. D. (2002). Química de la acidez del suelo. Recuperado a partir de <http://www.bdigital.unal.edu.co/1735/>
- Zhou, Y., Zhang, L., & Cheng, Z. (2015). Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 212(Supplement C), 739-762. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.10.023>